



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

Clasificadores de iones por movilidad eléctrica de alta resolución

Autor:

Pablo Martínez-Lozano Sinués

Director: Juan Fernández de la Mora

Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Yale

Co-Director: Esther Hontañón Lavín

Departamento de Medio Ambiente, CIEMAT

Tutor: Antonio Lecuona Neumann

Departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos, Universidad Carlos III de Madrid

DEPARTAMENTO DE MEDIO AMBIENTE, CIEMAT.

Leganés, 5 de Abril de 2006

TESIS DOCTORAL

Clasificadores de iones por movilidad eléctrica de alta resolución

Autor:

Pablo Martínez-Lozano Sinués

Director: Juan Fernández de la Mora

Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Yale

Co-Director: Esther Hontañón Lavín

Departamento de Medio Ambiente, CIEMAT

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:	A
Vocal:	B
Vocal:	C
Vocal:	D
Secretario:	E

Calificación:

Leganés, de de

A mis padres y a Zaira

Agradecimientos

Esther, Juan, gracias.

También os estoy muy agradecido a todos los que me habéis ayudado de una u otra manera durante estos cuatro años. Una parte de este trabajo, es vuestra también.

Pablo M-L Menéndez, siempre tan creativo con la hojas de cálculo.

Por parte del CIEMAT: José Miguel Barcala con la automatización. Rosa Pérez y Luis del Hoyo me han apoyado en el laboratorio. Marino García, Carlos Ortega, Alfonso Casado, Ricardo Bochs y Ciri de los talleres, me han ayudado a materializar las ideas. Enrique Rojas, Jesús Maroto, Paco Gómez y Manuel M. Espigares me han apoyado constantemente de una u otra manera. Bertrand Naud me ha orientado e inspirado con la modelización y LaTeX. Mikel Aróstegui, con la vida en general. Mis compañeros y amigos José Miguel Caballero, Rafael Muñoz y por supuesto M^a Margarita Vivas han estado cerca cada día.

Giovanni, gracias por tu paciencia con LaTeX.

Mis colegas de RAMEM Miguel Sánchez y Emilio Ramiro.

En Yale he tenido la suerte de trabajar con Mike Labowsky, siempre tan entusiasta. Glenn Weston-Murphy, Nick Bernardo y Jack Johnson me han dado apoyo en las medidas fluido-dinámicas, en el taller, y con la electrónica. Mis compañeros David Garoz, Sven Ude, Ignacio Romero, Luis Cano, Álvaro, Sergio Castro, Juan Rus, Francisco Estévez y Mauricio Zurita. Sois todos brillantes investigadores.

Laura Simarro, Jose, Aitziber López, Dennis Murphy, Patricia Rodríguez, Michael Nogelo, Jackie y Tomás. Siempre me habéis ayudado en el lado de allá. Os echo de menos en el lado de acá.

Esta Tesis Doctoral ha sido sufragada por el Ministerio de Educación y Ciencia, y el Fondo Social Europeo a través de la beca DPI2001-0689.

Resumen

En el transcurso de esta Tesis Doctoral se ha desarrollado instrumentación con alta resolución para la caracterización de iones del orden de 1-2 nm de diámetro. En particular, se ha contribuido al desarrollo de tres analizadores por movilidad eléctrica (DMAs, acrónimo de *Differential Mobility Analyzer*) y un cargador de especies volátiles basado en electrospray (ES).

Se han evaluado numérica y experimentalmente el comportamiento fluidodinámico y la resolución de tres nuevos prototipos de DMA. Caben destacar los siguientes resultados: (a) se ha operado un DMA en régimen laminar a números de Reynolds hasta 62,000; (b) se ha conseguido clasificar iones con alta resolución y sin pérdidas electroforéticas; (c) se ha logrado operar un DMA en condiciones de flujo transónico; de este modo, (d) se obtuvo una resolución récord de 106 con iones de 1.44 nm, y (e) se identificaron nuevas estrategias para mejorar la resolución de futuros DMAs en condiciones de flujo subsónico. Además, (f) se han validado modelos numéricos para la simulación de flujos dispersos gas-partícula, y (g) se ha verificado la bondad de técnicas estado del arte de mecánica de fluidos computacional para su aplicación al diseño de instrumentación para la caracterización de aerosoles.

Por último, se ha explorado la viabilidad del proceso de carga de especies volátiles por medio de ES, para su posterior caracterización aguas abajo mediante un DMA y un espectrómetro de masas (MS). Fruto de este estudio, se han obtenido las primeras medidas de compuestos de alto peso molecular (hasta 550 uma) presentes en el aliento humano.

Contenido

Lista de Tablas	xiii
Lista de Figuras	xxii
Nomenclatura	xxv
1 Introducción	1
1.1 Analizadores por movilidad eléctrica (DMAs)	1
1.2 Nuevas aplicaciones de los DMAs	4
1.3 Objetivos	5
2 Fundamentos del DMA	11
2.1 Movilidad de una partícula	11
2.1.1 Movilidad mecánica	11
2.1.2 Movilidad eléctrica	13
2.2 Movilidad crítica	15

2.3	Función de transferencia	18
2.3.1	Caso ideal: partículas no difusivas	18
2.3.2	Difusión Browniana	20
2.3.2.1	Número de Peclet	21
2.3.2.2	Corrección de Stolzenburg	23
2.4	Resolución	26
2.4.1	Comportamiento no ideal	28
2.4.2	Geometría óptima	29
2.4.3	Altos números de Reynolds	31
3	DMA de Rosser	33
3.1	Introducción	33
3.2	Modelos numéricos	35
3.2.1	Campo fluido	36
3.2.2	Campo eléctrico	37
3.2.3	Trayectoria de las partículas	38
3.3	Resultados	39
3.3.1	Diseño original	39
3.3.1.1	Flujo axial y campo eléctrico radial	40

3.3.1.2	Contribuciones no ideales: flujo radial y campo eléctrico axial	40
3.3.2	Diseño modificado	42
3.3.2.1	Flujo axial y campo eléctrico radial	42
3.3.2.2	Contribuciones no ideales: flujo radial y campo eléctrico axial	46
3.3.3	Función de transferencia	46
3.4	Conclusiones	48
4	DMA Isopotencial	51
4.1	Introducción	51
4.2	Descripción	53
4.3	Evaluación experimental	56
4.3.1	Determinación de las condiciones óptimas de operación . . .	57
4.3.1.1	Efecto del caudal de extracción de aerosol	57
4.3.1.2	Efecto del caudal de entrada de aerosol	59
4.3.1.3	Resolución	60
4.4	Discusión	62
4.4.1	Señal máxima	62
4.4.2	Requerimientos de voltaje para alta resolución	63

4.4.3	Relación de áreas	64
4.4.4	Máximo diámetro de partícula analizable	64
4.5	Mejoras en el diseño de un DMA isopotencial	65
4.5.1	Estudio experimental	65
4.5.2	Estudio numérico	68
4.5.2.1	Ejemplo de deposición electroforética de iones en un aislante	68
4.5.2.2	Modelización del DMA Isopotencial #2R2	69
4.6	Conclusiones	76
5	DMA Río Arriba	77
5.1	Introducción	77
5.2	Descripción	78
5.3	Evaluación experimental	80
5.3.1	Evaluación aerodinámica	82
5.3.2	Resolución	89
5.4	Efecto de la radiación acústica en la resolución de los DMAs	93
5.4.1	Supresión sónica de la radiación acústica en los DMAs Río Arriba y Herrmann	95
5.5	Modelización numérica	102

5.5.1	Estudio fluido-dinámico	102
5.5.1.1	Región de clasificación	103
5.5.1.2	Recuperación de presión	104
5.5.2	Resolución	104
5.6	Conclusiones	107
6	Caracterización de especies volátiles en el aliento	111
6.1	Introducción	111
6.2	Cargado de especies volátiles con electrospray	112
6.2.1	Caracterización del cargador con el DMA	113
6.2.2	Caracterización del cargador con el MS	116
6.2.2.1	Sensibilidad del MS	118
6.2.3	Análisis del aliento: detección de especies pesadas	121
6.3	Discusión	122
7	Conclusiones finales	125
7.1	Actividades futuras	129
A		131
B		143

C **159**

D **175**

Bibliografía **192**

Lista de Tablas

3.1	Comparación entre el voltaje de clasificación calculado numéricamente y el predicho teóricamente por la ecuación (2.17), así como entre la resolución numérica y la predicha por la ecuación (2.52). Nótese que se reducen las discrepancias en el diseño modificado porque las componentes no ideales se minimizan.	49
4.1	Dimensiones características de los cuatro instrumentos isopotenciales estudiados.	67
5.1	Movilidad de los tres iones usados en el estudio [Ude <i>et al.</i> (2004)]. .	96

Lista de Figuras

2.1	Esquema de una partícula sometida a la fuerza de la gravedad mg y la fuerza de fricción del gas en el que está suspendida.	12
2.2	Esquema de una partícula sometida a una fuerza eléctrica F_E y a la fuerza de fricción del gas en el que está suspendida.	13
2.3	Esquema de funcionamiento de un DMA tipo Viena.	15
2.4	Esquema de la región de clasificación de un DMA cilíndrico.	17
2.5	(Izquierda) Representación esquemática de la función de transferencia de clasificación. Los círculos sólidos representan las partículas que logran alcanzar el sensor (área gris en el electrodo superior) mientras que las líneas discontinuas representan las trayectorias de las partículas que impactan aguas arriba y aguas abajo del sensor. (Derecha) Función de transferencia triangular obtenida en el desarrollo de Knutson y Whitby.	19
2.6	Ilustración esquemática de la distribución de probabilidad espacial para partículas difusivas alrededor de una línea de corriente de la partícula.	21
2.7	Coeficiente de difusión en función del tamaño de partícula.	22

2.8	Comparación entre la función de transferencia ideal y la predicha por Stolzenburg para partículas de 10 y 1 nm. Las condiciones de operación son $Q_s = 20$ l/min y $q_a = 1$ l/min en el nano-DMA de TSI 3085.	26
3.1	Esquema del DMA de Rosser.	35
3.2	Detalle del dominio computacional, incluyendo la trompeta y la sección de clasificación.	36
3.3	(Arriba), perfil de velocidad axial a lo largo de la sección de clasificación. (Abajo), perfil de velocidad radial eléctrica para una partícula de 3 nm ($Z = 0.2262$ cm ² /Vs) a lo largo de la sección de clasificación.	41
3.4	Arriba, contribución radial del campo fluido. Nótese que es del mismo orden de magnitud y opuesto a la contribución radial del campo eléctrico. Abajo, componente axial de la velocidad eléctrica de la partícula. . . .	43
3.5	Esquema del electrodo interno de geometría elipsoide (Rosser*). . . .	44
3.6	Dominio computacional utilizado para el estudio de Rosser*.	44
3.7	Arriba, perfil de velocidad axial del flujo a lo largo de la sección de clasificación para el diseño modificado. Abajo, perfil de velocidad eléctrica radial.	45
3.8	Arriba, contribución radial del campo fluido. Nótese que se ha minimizado con respecto a la geometría de alta aceleración original. Abajo, contribución axial del campo eléctrico. Al igual que la contribución radial del flujo, esta también se ha reducido con respecto a la geometría original.	47
3.9	Función de transferencia calculada para el DMA original (Rosser) y modificado (Rosser*) al clasificar partículas de 3 nm. La resolución calculada es de 15.7 y 13.6, respectivamente.	48

4.1	Esquema del DMA isopotencial evaluado experimentalmente. Sus dimensiones características son $R_T = 1.3$ mm; $R_I = 19$ mm; $R_{01} = 50.8$ mm; $R_{02} = 70.2$ mm; $L_I = 34.5$ mm; $L_S = 63.5$ mm.	53
4.2	Fotografía del DMA evaluado.	54
4.3	Trayectoria de los iones en función de su movilidad eléctrica. Sólo aquellos dentro de un rango de movilidades, $Z_{R2} < Z^* < Z_{R1}$, serán extraídos por el agujero de salida.	55
4.4	Campo eléctrico y campo fluido en el DMA isopotencial. Nótese que el campo eléctrico apunta hacia el exterior del agujero de salida de aerosol monodisperso.	55
4.5	Esquema del banco experimental de calibración.	56
4.6	Espectro de movilidad tomado con el DMA isopotencial a partir de un electrospray de bromuro de tetraheptilamonio, mostrando claramente los picos correspondientes al monómero y al dímero.	57
4.7	Efecto del aumento del caudal de <i>sheath</i> a unos caudales de aerosol fijos ($q_o = q_i = 7$ l/min). Nótese la drástica reducción de la señal en la proximidad de 440 l/min.	58
4.8	Determinación del valor umbral de P_o entorno a 0.5-1%, en buen acuerdo con las predicciones numéricas de LyDLM.	59
4.9	Espectro de movilidad del monómero para $Q_s = 153$ l/min y $P_o = 2.6\%$ en función del caudal de entrada de aerosol, q_i . Nótese el máximo a q_i entre 3 y 3.5 l/min	60
4.10	Espectros de movilidad obtenidos para el pico del monómero al variar Q_s (en la figura como número de Reynolds, Re) para $P_o = 2\%$ y $P_i = 0.6\%$	61

4.11 FWHH relativo del pico correspondiente a la especie del monómero de THAB vs. la diferencia de potencial entre el cuerpo del DMA y la malla metálica.	62
4.12 Fotografía del DMA isopotencial #2 (920 g de peso, 114 mm de largo y 102 de ancho).	65
4.13 Comparación del <i>FWHH</i> para el pico del monómero de tetraheptil-amonio en función del número de Reynolds para cuatro nano-DMA isopotenciales.	66
4.14 Superficie del campo eléctrico (color) y perfil del flujo (flechas). El tubo metálico (mitad inferior) está a un potencial de 1kV, la mitad superior es el aislante eléctrico. El flujo corresponde a un caudal de 2 l/min con un perfil a la entrada de Hagen-Poiseuille.	70
4.15 Líneas de corriente correspondientes a un flujo de iones de movilidad $Z_p = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pasando de un tubo metálico a 1kV a un aislante con un caudal de 2 l/min.	70
4.16 Campo eléctrico (superficie) y campo fluido (flechas) para el DMA isopotencial 2R2.	72
4.17 Líneas de corriente de los iones de movilidad $Z = 0.96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Nótese el punto de remanso en el eje de simetría.	73
4.18 Funciones de transferencia obtenidas numéricamente para una especie de movilidad eléctrica $Z_p = 0.96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en el DMA isopotencial #2R2.	74
4.19 Comparación del <i>FWHH</i> vs. V entre los resultados experimentales y numéricos. Por debajo de 3kV el acuerdo es razonablemente bueno, mientras que por encima es óptimo.	74

4.20	Datos de la Figura 4.19 adimensionalizados en la forma $\lg(Res)$ vs. $\lg(Re)$. La resolución depende de $Re^{1/2}$. La resolución aumenta hasta que se alcanza un <i>plateau</i> en resolución fijado por las características del instrumento.	75
5.1	Esquema del nano-DMA Río Arriba (www.ioner.net)	79
5.2	Esquema del difusor original (#1, izquierda) y el propuesto tras la modelización numérica (#2, derecha)	81
5.3	Esquema del banco experimental de calibración del DMA <i>Río Arriba</i>	82
5.4	Coefficiente de descarga medido para el Venturi, donde la variable horizontal está basada en las dimensiones del DMA, no del Venturi.	85
5.5	Relación entre el flujo medido y el flujo isentrópico frente al número de Mach en la garganta del DMA	86
5.6	Número de Mach ideal en la garganta del DMA vs. el voltaje aplicado sobre una sola bomba, mostrando el mejor rendimiento del difusor optimizado numéricamente.	87
5.7	Factor de recuperación de presión vs. el número de Reynolds para ambos difusores.	88
5.8	Espectro de movilidad de THAB mostrando los picos dominantes correspondientes al monómero (diámetro de movilidad de 1.44 nm) y dímero (diámetro de movilidad de 1.77 nm) a 490 y 730 V. $Q = 215$ l/min.	89
5.9	Espectro de movilidad correspondiente al pico del monómero al aumentar el caudal de <i>sheath</i> de izquierda a derecha.	90

-
- 5.10 Anchura relativa del pico para los iones monómero y dímero de THAB usando el difusor #1. Aunque la respuesta es no ideal, se alcanzan valores récord de $FWHH = 1.08\%$ y $FWHH = 1.12\%$ para el dímero y monómero, respectivamente. 91
- 5.11 Anchura relativa ($FWHH$) del pico del monómero de THAB usando el difusor #2. Nótese el drástico aumento en resolución que se da en la vecindad de las condiciones sónicas, donde el valor de $FWHH$ cae por debajo del 1% ($Res = 106$) y se acerca al valor ideal esperado por la teoría (5.13). 92
- 5.12 $FWHH$ vs voltaje de clasificación del monómero de THAB en el DMA de Rosser y Fernández de laMora (2005). Nótese la resonancia que aparece a 410 V, atribuida a la radiación acústica. 94
- 5.13 Simulación numérica de la región de salida del DMA de Rosser. Obsérvese que se produce turbulencia a lo largo de la trayectoria del flujo, aguas abajo de la sección de clasificación. 95
- 5.14 Resultados para el DMA Río Arriba para tres iones diferentes. Nótese el comportamiento singular en el punto sónico, donde el ancho relativo de la función de transferencia prácticamente cae sobre el valor ideal dado por la teoría. Arriba, $FWHH$ vs. voltaje. Abajo, $FWHH/Z_p^{1/2}$ vs. $Re^{1/2}$, con Z_p en cm^2/Vs 97
- 5.15 Espectro de movilidad para el ion tetraheptil amonio en el DMA Herrmann. A pesar de aumentar monotónicamente la potencia de bombeo de izquierda a derecha, la posición del pico muestra un fenómeno de saturación, indicando que se han alcanzado condiciones sónicas. . . . 99
- 5.16 $FWHH$ vs. Voltaje de clasificación para el DMA Herrmann, usando $metil_4N^+$ (arriba), y $etil_4N^+$ (abajo). 100
-

5.17	Representación de la inversa de la resolución del DMA Herrmann de manera similar a la de la figura 5.14, separando los efectos del flujo en la variable horizontal. Nótese el abrupto aumento de resolución transónico al final de la serie.	101
5.18	Dominio computacional 2D axisimétrico utilizado en la simulación del DMA <i>Río Arriba</i>	103
5.19	Componente axial de la velocidad del fluido a lo largo de la sección de clasificación.	105
5.20	Componente radial de la velocidad eléctrica para una partícula de 3nm en la sección de clasificación.	105
5.21	Componente radial del flujo a lo largo de la sección de clasificación. .	106
5.22	Perfil de la velocidad eléctrica axial en la sección de clasificación. . .	106
5.23	Comparación de la recuperación de presión entre el difusor #1 y #2. Se incluye la recuperación ideal dada por la ecuación de Bernouilli. .	107
5.24	Funciones de transferencia obtenidas numéricamente a distintos caudales para partículas de 1.44 nm.	108
5.25	Comparación entre los datos experimentales y numéricos de FWHH de los picos de la Figura 5.24	108
6.1	Fuente de electrospray utilizada como cargador de especies volátiles. .	113
6.2	Detalle del cargador de especies volátiles acoplado a un DMA tipo Herrmann.	114

- 6.3 Caracterización del cargador de especies volátiles: Espectro de movilidad del TOA (ES de TOA), blanco (ES de ácido) y de los vapores de TOA cargados con el ES de ácido. Nótese que se se llega a detectar el dímero de TOA. 115
- 6.4 Pieza diseñada para soportar la fuente de ES, con entrada de muestra y salida del exceso. 117
- 6.5 Espectrómetro de masas con el cargador de electrospray acoplado. . . 117
- 6.6 Espectro de masas en el que se aprecia el pico correspondiente a la TOA protonada ($m/z = 354.3$) por encima del blanco. 118
- 6.7 Umbral de sensibilidad del MS para la TOA. El pico correspondiente a la amina protonada ($m/z = 354.3$) se observa por encima del blanco (línea de puntos) a una concentración de 4.2 ppt (línea roja) con una relación señal/ruido de ~ 1.8 120
- 6.8 Intensidad del pico a $m/z = 354.3$ en función del tiempo. Nótese cómo aumenta la señal al encender el ES de TOA y cómo decae inmediatamente al apagarlo. 120
- 6.9 Espectro de masas del aliento de dos individuos sanos. Nótese que se observan claramente picos por encima del blanco hasta 550 uma. . . . 121
-

Nomenclatura

Símbolos Latinos

B	Movilidad mecánica de la partícula
\bar{D}_p	Difusividad adimensional definida por la ecuación (2.37)
C_c	Factor de corrección de Cunningham
ΔZ_p	Intervalo de movilidades entorno a la movilidad crítica cuya probabilidad de clasificación es no nula
D_p	Difusividad de la partícula definido por la ecuación (2.24)
d_p	Diámetro equivalente de movilidad de la partícula
$d\sigma$	Desviación estándar de la función por desplazamiento difusivo
e	Carga del electrón
E_r	Campo eléctrico en la dirección radial
Q_{ex}	Caudal de exceso del DMA
E_z	Campo eléctrico en la dirección axial
F_D	Fuerza de fricción de Stokes
F_E	Fuerza eléctrica
k	Constante de Boltzmann
Kn	Número de Knudsen

L	Longitud de la sección de clasificación
L^*	Longitud óptima de la sección de clasificación definida por la ecuación (2.49)
m	Masa de la partícula
n	Número de cargas elementales
Pe	Número adimensional de Peclet
P_i	Relación entre el caudal de entrada de aerosol y caudal de <i>sheath</i> , $q_i/Q_s(\%)$
P_o	Relación entre el caudal de salida de aerosol y caudal de <i>sheath</i> , $q_o/Q_s(\%)$
q_i	Caudal de entrada de aerosol
q_o	Caudal de salida de aerosol
r	Coordenada radial
r_1	Radio interior de la sección de clasificación de un DMA cilíndrico
r_2	Radio exterior de la sección de clasificación de un DMA cilíndrico
Re	Número adimensional de Reynolds
Sc	Número adimensional de Schmidt
Q_s	Caudal de gas de arrastre o <i>sheath</i> del DMA
T	Temperatura del gas
u_r	Velocidad del gas en la dirección radial
u_z	Velocidad del gas en la dirección axial
V	Voltaje aplicado al DMA
V_e	Velocidad eléctrica de la partícula
V_s	Velocidad de sedimentación de la partícula
z	Coordenada axial

Z_p	Movilidad eléctrica de la partícula
\bar{Z}_p	Movilidad eléctrica adimensional definida como Z_p/Z_p^*
Z_p^*	Movilidad eléctrica crítica

Símbolos Griegos

β	Caudal adimensional, definido por la ecuación (2.19)
δ	Caudal adimensional, definido por la ecuación (2.19)
λ	Recorrido libre medio de las moléculas del gas
μ	Viscosidad del gas
ν	Viscosidad cinemática del aire
Ω_d	Función de transferencia de Stolzenburg
Ω_{dc}	Término de corrección debido a la difusión Browniana en la función de transferencia de Stolzenburg
Ω_{nd}	Función de transferencia no difusiva de Knutson y Whitby
ρ_p	Densidad de la partícula
σ	Parámetro adimensional de Stolzenburg definido por la ecuación (2.41)

Acrónimos

CNC	Contador de núcleos de condensación
DMA	Analizador por movilidad eléctrica
ES	Electrospray
$FWHH$	Ancho del pico a mitad de altura
GC	Cromatógrafo de gases
MS	Espectrómetro de masas

Capítulo 1

Introducción

1.1 Analizadores por movilidad eléctrica (DMAs)

Los analizadores por movilidad eléctrica (DMAs) clasifican partículas cargadas, basándose en la capacidad de éstas para migrar en un campo eléctrico. Un DMA opera básicamente introduciendo una muestra de partículas cargadas en un cierto punto, en una corriente de gas limpio, que las arrastra a través de una región en la que existe un campo eléctrico. La combinación del campo eléctrico y del campo fluido separa las partículas en función de su movilidad eléctrica. Como a su vez, la movilidad eléctrica es función de la carga y del tamaño de la partícula, si se conoce la distribución de carga de las partículas que entran en el DMA, se puede determinar también su distribución de tamaños a la salida del mismo.

A lo largo del tiempo se han diseñado distintos modelos de DMAs con geometrías plana y cilíndrica. En los primeros, los electrodos son dos placas planas paralelas, y en los segundos, dos cilindros concéntricos paralelos. En geometría plana, se han diseñado y probado DMAs con electrodos rectangulares y circulares [Mesbah (1995); Pourprix (1992); Zhang *et al.* (1995)]. Entre ellos destaca el modelo de electrodos circulares, más conocido como DMA radial, debido a Flagan. Sin embargo, el mayor éxito corresponde a los DMAs cilíndricos. La mayoría de los DMAs comerciales, así como otros prototipos de DMAs desarrollados y/o utilizados con fines de investi-

gación en laboratorios de todo el mundo, son de geometría cilíndrica. La evolución de los distintos instrumentos de análisis por movilidad eléctrica ha sido revisada por Tammet (1970) y más recientemente por Flagan (1998). La revisión de Tammet llega hasta el DMA de Hewitt (1957), considerado como el primer DMA cilíndrico contemporáneo. El diseño original de Hewitt fue modificado por investigadores de la Universidad de Minnesota [Liu y Pui (1974)] que también desarrollaron un modelo teórico del DMA [Knutson y Whitby (1975a,b)], que ha servido de base para el diseño de nuevos DMAs desde su publicación hasta nuestros días. El DMA cilíndrico de la Universidad de Minnesota dio lugar a un DMA comercial (TSI 3071), el cual ha sido ampliamente utilizado para medir la distribución de tamaños de aerosoles con partículas en el rango de tamaños de 30 nm a 1 μm . Este es el llamado DMA largo de TSI, que tiene una columna de clasificación de 44.4 cm de longitud. Una versión modificada de este DMA, con mejor resolución, se debe a Eichler *et al.* (1998). Posteriormente, con el DMA comercial TSI 3081 se ha logrado mejorar la resolución del modelo original y extender el rango de tamaños a 10 nm. Del modelo de TSI existen, en la actualidad, dos DMAs comerciales más: el DMA corto y el nano-DMA (TSI 3085), con columnas de clasificación de 11.1 y 5 cm, respectivamente. El nano-DMA clasifica nanopartículas en el rango de 3 a 50 nm con una resolución de 10. El diseño del nano-DMA, en particular las regiones de entrada y salida de aerosol, se optimizó con el fin de mejorar la resolución y reducir las pérdidas difusivas de nanopartículas de tamaño inferior a 20 nm [Chen *et al.* (1998)]. La Universidad de Viena desarrolló un modelo de DMA cilíndrico distinto al de la Universidad de Minnesota, para clasificar partículas de tamaños en el rango de 1 nm a 1 μm [Winklmayr *et al.* (1991)]. En el modelo Viena los radios son mayores que en el modelo TSI. También existen importantes diferencias en la configuración de las entradas del gas de arrastre y del aerosol. Del modelo Viena existen DMAs comerciales con distintas longitudes de la columna de clasificación: modelo Hauke largo (60 cm), medio (28 cm) y corto (11.4 cm). En general, las pérdidas difusivas son menores en el DMA de Hauke que en el de TSI, si bien el primero no alcanza los valores de resolución teóricos esperados [Birmili *et al.* (1997); Fissan *et al.* (1996)]. Nótese sin embargo que en el estudio de Fissan y Birmili se utilizaron instrumentos clonados sin la trompeta de laminarización (no dibujada en las publicaciones de Winklmayr *et al.* (1991) pero existentes en el modelo comercial). La resolución del DMA Viena se ha mejorado recientemente mediante modificaciones en las regiones de entrada del aerosol y de salida del gas de arrastre

[Heim *et al.* (2005)]. Tomando como referencia el DMA corto de Hauke, Rossell-Llompарт *et al.* (1996) desarrollaron un nano-DMA con una columna de clasificación de 1.6 cm de longitud. Con este DMA, los autores lograron una resolución de 21 con iones de tamaño inferior a 2 nm y un número de Reynolds del flujo de 2000. deJuan y Fernández de laMora (1998) modificaron el nano-DMA anterior. Estos autores redujeron la longitud de la región de clasificación (1.27 cm), la anchura de las ranuras de entrada y salida del aerosol, y optimizaron la geometría de las regiones de entrada y salida del gas de arrastre. De esta forma lograron una resolución de 37 con los mismos iones y un número de Reynolds de 5,000.

Originalmente, los DMAs se desarrollaron para el estudio de iones atmosféricos [Zeleny (1898, 1900, 1929)] y la técnica fue pronto reconocida como la más efectiva para medir la distribución de tamaños de aerosoles submicrométricos ($\leq 0.5 \mu\text{m}$) y ultrafinos ($\leq 0.1 \mu\text{m}$) [Hewitt (1957); Rohmann (1923); Whitby y Clark (1966)]. Los DMAs se han utilizado ampliamente para la caracterización de los aerosoles emitidos en procesos industriales, así como los que resultan de procesos naturales que tienen lugar en la atmósfera. El interés actual por la nanotecnología ha estimulado nuevas aplicaciones de estos instrumentos, en particular de los nano-DMAs. Una de sus aplicaciones es la producción de nanopartículas monodispersas, en general entre 3 y 30 nm de diámetro, de una variedad de compuestos metálicos y semiconductores, para la fabricación de materiales nanoestructurados con múltiples aplicaciones: catalizadores, pigmentos, pinturas anti-corrosión, recubrimientos, sensores de gases, células solares, dispositivos ópticos, electrónicos, magnéticos, etc. Las propiedades funcionales de los nanomateriales dependen drásticamente del tamaño de partícula. Así, los nano-DMAs se utilizan para la selección y el control del tamaño de partícula en procesos de síntesis de nanopartículas en fase gas. En general, se acepta que para aplicaciones convencionales como las mencionadas anteriormente, los nano-DMAs actuales cumplen moderadamente bien las expectativas deseadas para partículas de hasta 3 nm de diámetro, en cuanto a resolución se refiere.

1.2 Nuevas aplicaciones de los DMAs

Como se ha explicado anteriormente, los DMAs han servido a la comunidad científica del campo de los aerosoles durante décadas. No obstante, algunas aplicaciones nuevas requieren la detección de especies de tamaño del orden de 1 nm de diámetro, con alta resolución [Friedlander y Pui (2003)]. Entre ellas está, por ejemplo, el análisis de proteínas [Kaufman *et al.* (1996)], ADN y polímeros industriales [Ude *et al.* (2004)]. Los DMAs también ofrecen un enorme potencial científico en el estudio de *clusters* [Gamero-Castaño y Fernández de laMora (2000); Kaufman (1999)], puesto que permiten aislar, por primera vez, compuestos moleculares para su posterior estudio bajo condiciones termodinámicas bien controladas. En Fernández de laMora *et al.* (1998) se puede encontrar una revisión de algunas de las distintas aplicaciones del análisis por movilidad eléctrica aquí apuntadas.

Otra de las aplicaciones de interés es la separación de estas especies con alta eficiencia en la detección de explosivos y drogas en aeropuertos (propuesta original del Profesor R. Flagan del Caltech). Hoy en día su identificación se hace, entre otros métodos, por separación en el tiempo en base de su movilidad eléctrica, usando tubos de tiempo de vuelo [Eiceman y Karpas (1994)]. La muestra se introduce en el tubo de tiempo de vuelo al abrir una “compuerta” electrónica durante un tiempo característico de $\sim 300 \mu\text{s}$. Esto obliga a acoplar detectores rápidos, aunque relativamente poco sensibles. No obstante, la separación de las especies por movilidad eléctrica se puede llevar a cabo en el espacio, en vez de en el tiempo, combinando un campo eléctrico y un campo fluido como en el caso de los DMAs. Esto permitiría el uso de detectores mucho más sensibles como por ejemplo, un contador por condensación de núcleos (CNC). Otra de las ventajas de los DMAs es que generan una corriente de aerosol monodisperso, en vez de en pulsos, como ocurre en los tubos de tiempo de vuelo. Esto los hace ideales para acoplarlos, aguas abajo, a otros instrumentos de forma que se pueda continuar la caracterización de los iones.

Otra aplicación de gran interés consiste en el análisis de especies volátiles presentes en el aliento, como medio para el diagnóstico de enfermedades de forma no invasiva. Esto se ha venido haciendo tradicionalmente por cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) [Cheng y Lee (1999)]. Entre las ventajas de la separación por DMA

frente a la GC, está que la muestra puede ser introducida directamente en fase gaseosa, evitando así el pre-tratamiento de la misma, que puede dar lugar a pérdidas de las especies que se encuentran en concentración muy baja. Además, el tiempo característico de análisis es, al menos, un orden de magnitud menor. Por lo tanto, el uso de DMA/MS constituye una alternativa muy atractiva.

Estas aplicaciones no convencionales podrían ser el uso más común de los DMAs en un futuro cercano. Sin embargo, esto requerirá alcanzar resoluciones comparables a las que se obtienen hoy en día mediante el uso de otro tipo instrumentación analítica. Por ejemplo, el espectrómetro de masas más sencillo del mercado tiene una unidad de masa de resolución y un rango de medida de masas de 200 (resolución 200), mientras que los más sofisticados pueden llegar incluso a resoluciones de decenas de miles. La electroforesis de gel, la cromatografía de gases y la cromatografía líquida tienen resoluciones comparables a la del DMA. Los espectrómetros del tipo de tiempo de vuelo tienen resoluciones típicas entre 50 y 100.

Los DMAs más sofisticados existentes hasta la fecha tienen resoluciones comparables, pero inferiores al máximo de esta escala de resolución; mientras que los DMAs tradicionales operados en condiciones usuales quedan muy lejos de estos requerimientos de resolución (resoluciones entorno a 10).

1.3 Objetivos

El objetivo de esta Tesis Doctoral es desarrollar instrumentación de alta resolución para la caracterización de iones de tamaño entorno a 1-2 nm. Concretamente, se ha contribuido al desarrollo de tres nuevos DMAs, con los que se han alcanzado valores récord de resolución con iones de ~ 1 nm.

La estructura de esta memoria es la siguiente: en el Capítulo 2 se describen los aspectos fundamentales de los DMAs, los factores que afectan a la resolución de estos instrumentos y las posibles estrategias a seguir para mejorar esta última. En particular, se mencionan los DMAs supercríticos, que operan en régimen laminar a altos números de Reynolds ($Re > 10^4$). De esta forma se consigue reducir el efecto de la difusión

Browniana, factor que limita la resolución de los DMAs en el rango de tamaños de interés. Esta Tesis Doctoral ha contribuido al desarrollo de tres DMAs supercríticos, los modelos de Rosser, Isopotencial y *Río Arriba*, a los cuales se dedican los Capítulos 3, 4 y 5, respectivamente. A continuación se hace una breve descripción del trabajo desarrollado con cada uno de estos DMAs.

DMA de Rosser. Este DMA fue diseñado en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Yale [[Rosser \(2001\)](#)]. A diferencia de los DMAs de geometría cilíndrica, en la región de clasificación del DMA de Rosser los electrodos no son paralelos, sino convergentes. Esta es una idea original del Prof. Juan Fernández de la Mora [Fernández de laMora \(2002\)](#), quien propuso esta geometría con el objetivo de extender el rango de operación laminar del DMA a altos números de Reynolds, y conseguir así una alta resolución.

En el Capítulo 3 se describe el estudio numérico del DMA de Rosser basado en un programa comercial de mecánica de fluidos computacional (FLUENT). Este estudio se realizó con el objetivo de evaluar y predecir el impacto de la geometría convergente en la resolución del instrumento. Como resultado, se identificó una importante contribución radial del flujo, lo cual genera inestabilidades que afectan negativamente a la resolución del instrumento. Las actividades numéricas de apoyo al diseño del DMA de Rosser, se llevaron a cabo en el Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT.

DMA Isopotencial. [Labowsky y Fernández de laMora \(2005\)](#) propusieron un nuevo concepto de DMA, con el fin de evitar las pérdidas electroforéticas (muy elevadas en el caso de iones), ya que estas dificultan la detección y/o caracterización posterior de los iones, a la salida del DMA. Las pérdidas electroforéticas en los DMAs se deben fundamentalmente, al salto de potencial que existe normalmente en la línea de salida del aerosol. Para evitar este problema, en el DMA de Labowsky y Fernández de la Mora, la entrada y la salida del aerosol se encuentran al mismo potencial; de ahí su nombre DMA Isopotencial. En el transcurso de la presente Tesis Doctoral, los autores desarrollaron dos prototipos de DMA Isopotencial, que fueron construidos por la empresa *Diamond Productions, Inc.* (EE.UU).

El Capítulo 4 recoge las actividades experimentales y numéricas relacionadas con el DMA Isopotencial. En el estudio experimental basado en el primer prototipo se identificaron las condiciones óptimas de operación del DMA, en términos de transmisión y resolución, confirmándose las predicciones de los autores. El segundo prototipo es una versión miniaturizada del anterior que, para el mismo caudal, alcanza números de Reynolds más altos que el primero. Tras ligeras modificaciones en la geometría, en el estudio experimental del segundo prototipo se alcanzó una resolución de 77 con iones de 1.44 nm y Reynolds $\sim 47,000$. Por otra parte, se ha desarrollado un modelo numérico del DMA Isopotencial basado en un programa comercial (FEMLAB), el cual resuelve ecuaciones diferenciales en derivadas parciales por el método de elementos finitos. Los resultados de la resolución del DMA correspondientes al segundo prototipo mejorado, han servido para validar las predicciones del modelo numérico. Las actividades experimentales y numéricas aquí descritas se llevaron a cabo en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Yale durante dos estancias realizadas en 2004 y 2005.

DMA *Río Arriba*. En los DMAs supercríticos, a la dificultad de mantener el flujo laminar, se le añade la elevada caída de presión asociada a los altos números de Reynolds del flujo. Fernández de la Mora concibió un nuevo DMA de geometría similar a la de un Venturi, que incluye tres regiones bien diferenciadas: (a) la sección de entrada del gas de arrastre tiene forma convergente (trompeta), la cual contribuye a estabilizar el flujo, retrasando la transición turbulenta; (b) la región de clasificación es una sección recta (garganta); y (c) la sección de salida del gas de arrastre tiene forma divergente (difusor). Es en esta región donde se recupera parte de la presión que se pierde en la región de entrada. El electrodo interno se sujeta aguas arriba, de manera que la sección de salida no requiere una estructura para soportarlo, sin apenas ofrecer resistencia. En el transcurso de esta Tesis Doctoral se ha desarrollado el primer prototipo de DMA convergente-divergente de geometría cilíndrica, denominado *Río Arriba*. La empresa RAMEM S.A. (Madrid) se encargó del diseño mecánico, la fabricación y el montaje de este instrumento.

En el Capítulo 5 se describen las actividades experimentales y numéricas realizadas en relación con el DMA *Río Arriba*. Se ha verificado el comportamiento fluido-dinámico,

basado en el factor de recuperación de presión, así como la resolución del DMA *Río Arriba* con dos configuraciones distintas del difusor. Los resultados experimentales han permitido validar las predicciones del estudio numérico, que se llevó a cabo en apoyo al diseño del instrumento. En el ejercicio experimental de validación del DMA *Río Arriba* con el segundo difusor se mejoró el factor de recuperación de presión con respecto al diseño original, pasando de un 59% a un 70%. Asimismo, se alcanzaron condiciones de flujo transónico a Reynolds $\sim 62,000$, donde la resolución alcanzó un valor récord de 106 con iones de 1.44 nm. El estudio experimental de validación del DMA *Río Arriba* con los dos modelos de difusor, se llevó a cabo en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Yale durante dos estancias realizadas en 2003 y 2004. El estudio numérico con FLUENT del comportamiento fluidodinámico y de la resolución del DMA se realizó en el CIEMAT.

Un resultado destacable del estudio del DMA *Río Arriba*, ha sido la tendencia a alcanzar la resolución teórica, que se observó en los experimentos en los que el instrumento alcanzó condiciones de flujo transónico. Este comportamiento se asoció a la presencia de zonas sónicas o supersónicas en la garganta o aguas abajo de ella. Esto impide la propagación de perturbaciones acústicas procedentes del difusor situado aguas abajo hacia la región de clasificación del DMA, donde el flujo es turbulento. Esta hipótesis fue corroborada en un estudio posterior, en el que se compararon las resoluciones teórica y experimental de tres DMAs: los modelos de Rosser, *Río Arriba* y Herrmann, en condiciones de flujo subsónico y transónico. Este estudio sugiere diversas estrategias de diseño para minimizar el efecto de la radiación acústica y así alcanzar altas resoluciones, incluso en condiciones subsónicas. El estudio del efecto de la radiación acústica se llevó a cabo en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Yale y se incluye en el último apartado del Capítulo 5.

Esta Tesis Doctoral ha contribuido también al desarrollo y puesta a punto de una nueva técnica experimental de alta resolución para el análisis de iones. La técnica consiste en utilizar una fuente de electrospray (ES), para cargar las especies volátiles que se desea detectar; un DMA para clasificar los iones según su movilidad eléctrica y un espectrómetro de masas (MS) para separar los iones en función de su relación masa/carga. En el Capítulo 6 se describen las actividades experimentales en relación con la técnica anterior. En primer lugar, se demostró la bondad de los dos métodos de

carga y detección, ES/DMA y ES/MS, con un compuesto orgánico de peso molecular de 354.3 amu y a continuación, se estudió la sensibilidad del método ES/MS para su aplicación al análisis del aliento humano. El resultado más destacable de este estudio ha sido la detección de compuestos volátiles de peso molecular superior a 550 uma presentes en el aliento humano. Observación sorprendente, dado que ningún estudio anterior de este tipo había detectado especies volátiles con masas mayores de 220 uma. Estas actividades experimentales se llevaron a cabo en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Yale durante una estancia realizada en 2005.

Por último, en el Anexo A se incluye la publicación de un trabajo realizado en paralelo, en el que de manera cualitativa, se confirman experimentalmente algunas de las predicciones del estudio numérico que se recogen en el Capítulo 3. Los Anexos B, C y D son las publicaciones a las que han dado lugar las actividades que constituyen el trabajo de la presente Tesis Doctoral.

Capítulo 2

Fundamentos del DMA

2.1 Movilidad de una partícula

2.1.1 Movilidad mecánica

Cuando una partícula cae bajo la acción de la gravedad en el seno de un gas en reposo, al movimiento de la partícula se opone la fuerza de fricción o resistencia del gas F_D , la cual actúa en la misma dirección y sentido opuesto a la fuerza gravitatoria (Figura 2.1). Debido a la gravedad, la partícula se acelera y, como consecuencia, la fuerza de fricción aumenta. Cuando ambas fuerzas se igualan, la partícula cae con una velocidad constante o velocidad terminal, la cual se denomina también velocidad de sedimentación V_s .

La fuerza de fricción sobre una partícula esférica sólida de densidad ρ_p y diámetro d_p que se desplaza con velocidad terminal V_s en un gas viene dada por la ley de Stokes [Hinds (1999)]

$$F_D = 3\pi\mu d_p \frac{V_s}{C_c} \quad (2.1)$$

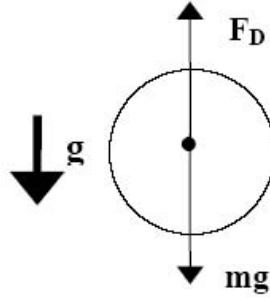


Figura 2.1: Esquema de una partícula sometida a la fuerza de la gravedad mg y la fuerza de fricción del gas en el que está suspendida.

donde μ es la viscosidad del gas y C_c es el factor de corrección de Cunningham [Cunningham (1910)], el cual tiene en cuenta el deslizamiento del gas sobre la superficie de la partícula. El factor de Cunningham es función del número de Knudsen de la partícula Kn

$$C_c(Kn) = 1 + Kn [1.257 + 0.4 \exp(-1.1/Kn)] \quad (2.2)$$

el cual se define como el cociente entre el recorrido libre medio de las moléculas del gas λ y el radio de la partícula, $Kn = 2\lambda/d_p$. En general, el factor de Cunningham vale la unidad para partículas grandes, de tamaño superior al recorrido libre medio del gas ($Kn \ll 1$), y alcanza valores del orden de 10^2 para partículas pequeñas, de tamaño inferior al recorrido libre medio del gas ($Kn \gg 1$).

Se define la movilidad mecánica de la partícula B , como el cociente entre la velocidad de sedimentación y la fuerza de fricción de Stokes

$$B = \frac{V_s}{F_D} \quad (2.3)$$

y teniendo en cuenta (2.1) se obtiene la siguiente expresión de B

$$B = \frac{C_c}{3\pi\mu d_p} \quad (2.4)$$

En el equilibrio, las fuerzas gravitatoria y de fricción son iguales, $mg = F_D$, y $F_D = \frac{V_s}{B}$, derivándose así la siguiente relación entre la velocidad de sedimentación y la movilidad mecánica de la partícula

$$V_s = mgB \quad (2.5)$$

Sustituyendo (2.4), y teniendo en cuenta que la masa de la partícula viene dada por $m = \pi/6\rho_p d_p^3$, la velocidad de sedimentación toma finalmente la forma

$$V_s = \frac{g\rho_p d_p^2 C_c}{18\mu} \quad (2.6)$$

2.1.2 Movilidad eléctrica

En presencia de un campo eléctrico, una partícula cargada experimenta una fuerza eléctrica F_E , la cual actúa en la dirección del campo eléctrico E y es proporcional a la intensidad del mismo y a la carga de la partícula n (figura 2.2)

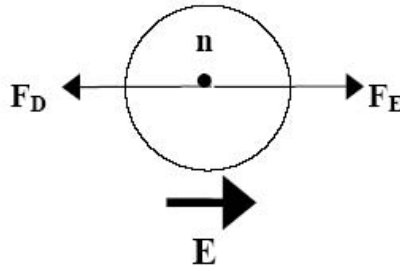


Figura 2.2: Esquema de una partícula sometida a una fuerza eléctrica F_E y a la fuerza de fricción del gas en el que está suspendida.

$$F_E = neE \quad (2.7)$$

siendo n el número de cargas elementales y e la carga del electrón. Al igual que en el caso anterior, al movimiento de la partícula se opone la fuerza de fricción del gas F_D , la cual actúa en la misma dirección y sentido opuesto al campo eléctrico. Cuando las fuerzas eléctrica y de fricción se igualan, la partícula se desplaza con una velocidad constante o velocidad terminal V_e y la fuerza de fricción del gas toma la forma

$$F_D = \frac{V_e}{B} \quad (2.8)$$

e igualando (2.7) y (2.8) se obtiene la siguiente expresión de V_e

$$V_e = neEB \quad (2.9)$$

Se define la movilidad eléctrica de la partícula Z_p , como el cociente entre la velocidad terminal de la partícula en un campo eléctrico y la intensidad del mismo

$$Z_p = \frac{V_e}{E} \quad (2.10)$$

Sustituyendo (2.9) en (2.10) se encuentra una relación entre la movilidad eléctrica y la movilidad mecánica de la partícula

$$Z_p = neB \quad (2.11)$$

y teniendo en cuenta (2.4) se obtiene finalmente la siguiente expresión de Z_p

$$Z_p = \frac{neC_c}{3\pi\mu d_p} \quad (2.12)$$

La ley de Stokes y, por tanto, también las expresiones de la movilidad mecánica y de la movilidad eléctrica dadas por (2.4) y (2.12), son válidas sólo para esferas sólidas compactas, para las cuales el diámetro y la densidad de la partícula están bien definidos. En general, en los aerosoles que se emiten tanto en procesos humanos e industriales como los que resultan de procesos naturales que tienen lugar en la atmósfera se encuentran partículas de una gran variedad de formas: esferas huecas, láminas, fibras, partículas porosas y agregados de partículas de forma irregular, etc. En estos casos, los términos diámetro y densidad de la partícula no son aplicables. En la práctica, se introduce el concepto de *diámetro equivalente* o *diámetro efectivo*.

Los instrumentos que se utilizan para medir la distribución de tamaños de aerosoles micrométricos ($d_p > 0.5\mu\text{m}$) seleccionan las partículas en función de la inercia o movilidad mecánica de las partículas. Se definen así los siguientes diámetros equivalentes:

- *Diámetro aerodinámico equivalente*. Es el diámetro de una esfera de densidad unidad que tiene la misma velocidad de sedimentación que la partícula real. El diámetro aerodinámico tiene en cuenta posibles desviaciones de la fuerza de fricción respecto de la ley de Stokes debido a efectos de forma, densidad y/o rugosidad de la partícula.
 - *Diámetro de Stokes*. Es el diámetro de una esfera de densidad y velocidad de sedimentación iguales a las de la partícula real.
-

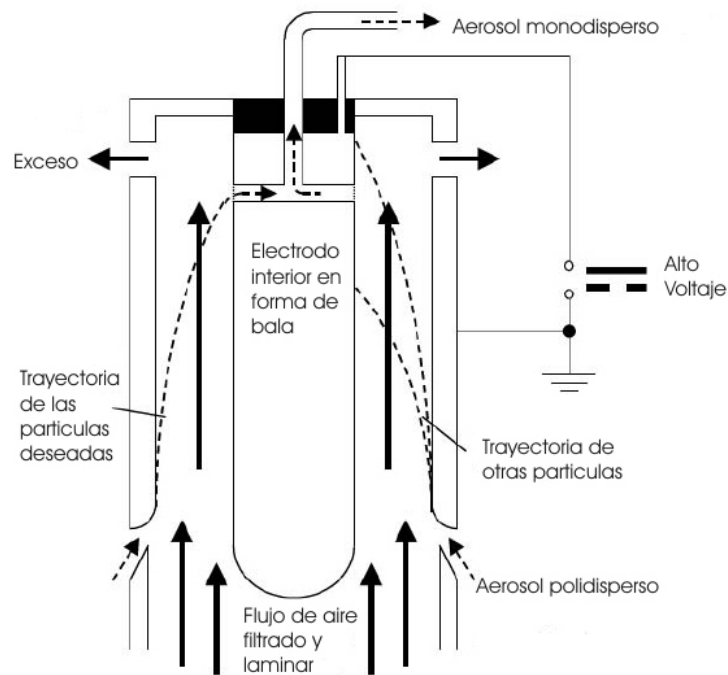


Figura 2.3: Esquema de funcionamiento de un DMA tipo Viena.

Los DMAs son los instrumentos más utilizados para medir la distribución de tamaños de aerosoles submicrométricos ($0.1 < d_p < 0.5 \mu\text{m}$) y ultrafinos ($d_p < 100 \text{ nm}$). En este caso se introduce el concepto de *diámetro equivalente* basado en la movilidad eléctrica. Éste es el diámetro de una esfera de densidad unidad que en presencia de un campo eléctrico tiene la misma movilidad eléctrica que la partícula real.

Nótese que en esta memoria se utilizará Z_p para referirnos indistintamente al diámetro equivalente de movilidad de las partículas o de los iones.

2.2 Movilidad crítica

En la Figura 2.3 se ilustra esquemáticamente el funcionamiento de un DMA cilíndrico tipo Viena. El instrumento consiste en un cilindro hueco y eléctricamente conectado a tierra, con otro cilindro acabado en hemiesfera en el centro, al que se le aplica un voltaje positivo. El aerosol polidisperso se carga aguas arriba del analizador (no se

muestra en la figura), para entrar en el DMA, a un cierto caudal (q_i), a través de una ranura localizada en el cilindro exterior. Este flujo se mezcla con una corriente de gas limpio (conocido como gas de arrastre o *sheath*, Q_s), que fluye laminarmente en la sección anular entre el cilindro interior y exterior, cuyo caudal es al menos un orden de magnitud superior. El cual, de aquí en adelante se denominará *sheath*. La combinación del campo eléctrico y del campo fluido hace migrar a las partículas de polaridad negativa (las de polaridad positiva son repelidas e impactan en el electrodo exterior) desde el electrodo exterior al interior, describiendo trayectorias curvas. Finalmente, aquellas dentro de un rango estrecho de movilidad eléctrica (aerosol monodisperso) son extraídas a través de una ranura localizada en el cilindro interior a un cierto caudal (q_o). Las de mayor movilidad impactan aguas arriba de la ranura, mientras que el resto, de menor movilidad, son extraídas del DMA a través de otro caudal (Q_{ex}).

[Knutson y Whitby \(1975b\)](#) estudiaron la dinámica de las partículas en el interior de un DMA de electrodos cilíndricos. En la Figura 2.4 se muestra un esquema de la región de clasificación del DMA. El aerosol entra en la región anular, entre los dos electrodos, a través de una ranura practicada en el electrodo exterior. Asimismo, el aerosol clasificado abandona el DMA a través de una ranura practicada en el electrodo interior. Los radios de los electrodos interior y exterior son r_1 y r_2 , respectivamente, y L es la distancia entre los centros de las ranuras de entrada y salida del aerosol. Al electrodo interior se aplica un voltaje V , mientras que el electrodo exterior está conectado a tierra. Las partículas que entran en el DMA atraviesan la región de clasificación arrastradas por el gas de *sheath*, y migran al mismo tiempo del electrodo exterior hacia el electrodo interior bajo la acción del campo eléctrico. Knutson y Whitby hicieron una descripción del movimiento de las partículas en la región de clasificación del DMA basada en el cálculo de la trayectoria de las partículas, bajo las siguientes hipótesis:

1. El flujo es incompresible y laminar.
2. El campo fluido y el campo eléctrico son unidireccionales y perpendiculares entre sí. El primero tiene una única componente en la dirección axial u_z y el segundo en la dirección radial E_r .
3. Las ranuras de entrada y salida del aerosol tienen una anchura infinitesimal, por lo que en la proximidad de las ranuras, el flujo y el campo eléctrico no sufren

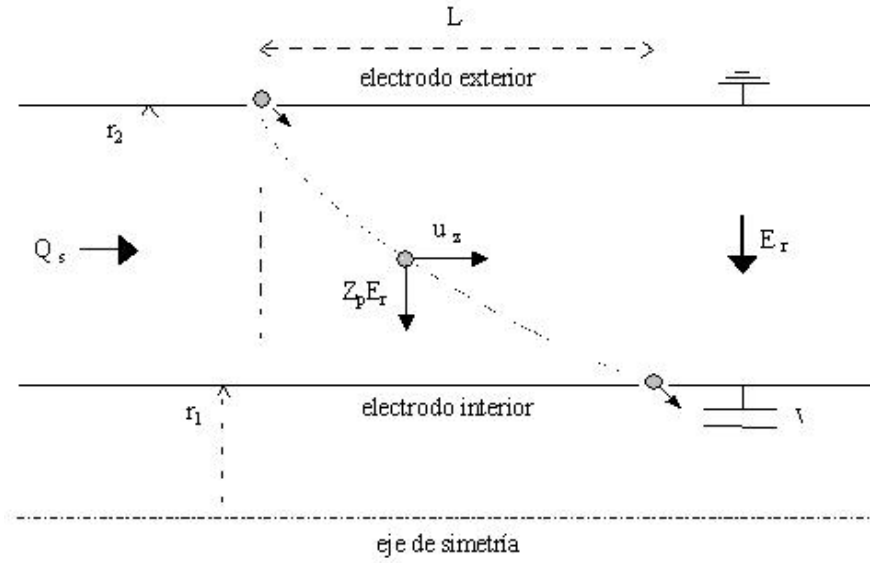


Figura 2.4: Esquema de la región de clasificación de un DMA cilíndrico.

distorsiones.

4. No se tiene en cuenta el movimiento Browniano ni la inercia de las partículas.

Así, las ecuaciones del movimiento de las partículas en las direcciones axial y radial vienen dadas por

$$\frac{dr}{dt} = Z_p E_r \quad \text{y} \quad \frac{dz}{dt} = u_z \quad (2.13)$$

y la ecuación de la trayectoria de la partícula toma la forma

$$\frac{dr}{dz} = \frac{dr}{dt} \bigg/ \frac{dz}{dt} = \frac{Z_p E_r}{u_z} \quad (2.14)$$

Por otra parte, el campo eléctrico entre dos cilindros concéntricos tiene la forma

$$E_r = \frac{V}{r \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)} \quad (2.15)$$

por lo que sustituyendo (2.15) en (2.14), multiplicando por 2π e integrando entre los límites de la región de clasificación en las direcciones radial $[r_1, r_2]$ y axial $[0, L]$, se obtiene

$$\int_{r_1}^{r_2} 2\pi u_z r dr = \int_0^L \frac{2\pi Z_p V}{\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)} dz \quad (2.16)$$

El lado izquierdo de (2.16) es igual al caudal volumétrico del gas de *sheath* Q_s , derivándose así la siguiente relación entre la movilidad eléctrica crítica Z_p^* de las partículas que alcanzan la ranura de salida y son, por tanto, clasificadas por el DMA, el caudal del gas de arrastre, el voltaje aplicado y los parámetros geométricos del DMA

$$Z_p^* = \frac{Q_s \ln \frac{r_2}{r_1}}{2\pi V L} \quad (2.17)$$

Una vez sentadas las bases generales de la dinámica de las partículas en el seno de un flujo en presencia de un campo eléctrico, y definida la movilidad eléctrica crítica en un DMA, en la siguiente sección se desarrolla el concepto de función de transferencia, con la que se evalúa la respuesta de un DMA.

2.3 Función de transferencia

En general, la función de transferencia del DMA se define como la probabilidad de que una partícula de movilidad Z_p que entra en la región de clasificación a través de uno de los electrodos alcance un punto situado aguas abajo a una distancia L en el electrodo opuesto. En la Figura 2.5 se representa de forma esquemática la función de transferencia del DMA. Un grupo de partículas con distintas movilidades entran en el DMA, atraviesan la región de clasificación y son finalmente detectadas por un sensor. Sólo una fracción de las partículas, aquellas de movilidades comprendidas en un estrecho intervalo entorno a la movilidad crítica $[Z_p^* - Z_p, Z_p^* + Z_p]$ alcanzan el sensor. Las partículas de movilidad superior a $Z_p^* + Z_p$ impactan en el electrodo aguas arriba del sensor, mientras que las partículas de movilidad inferior a $Z_p^* - Z_p$ alcanzan el electrodo aguas abajo del sensor.

2.3.1 Caso ideal: partículas no difusivas

En su estudio, Knutson y Whitby obtuvieron la siguiente expresión analítica de la función de transferencia del DMA cilíndrico

$$\Omega_{nd}(\bar{Z}_p, \beta, \delta) = \frac{1}{2\beta(1-\delta)} \left[\left| \bar{Z}_p - (1+\beta) \right| + \left| \bar{Z}_p - (1-\beta) \right| - \left| \bar{Z}_p - (1+\beta\delta) \right| - \left| \bar{Z}_p - (1-\beta\delta) \right| \right] \quad (2.18)$$

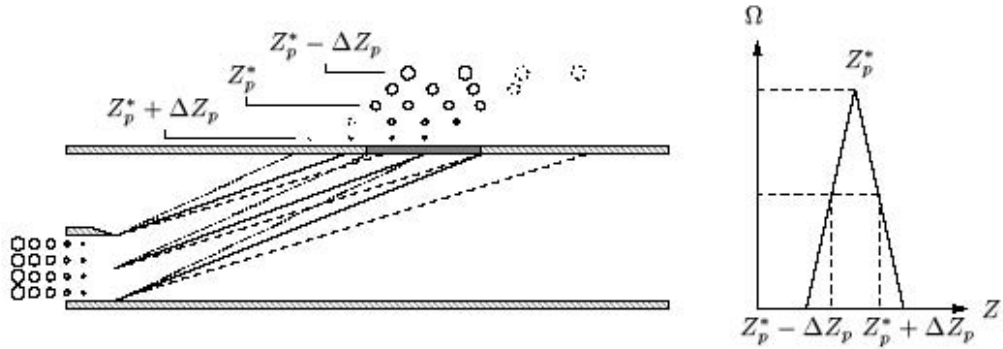


Figura 2.5: (Izquierda) Representación esquemática de la función de transferencia de clasificación. Los círculos sólidos representan las partículas que logran alcanzar el sensor (área gris en el electrodo superior) mientras que las líneas discontinuas representan las trayectorias de las partículas que impactan aguas arriba y aguas abajo del sensor. (Derecha) Función de transferencia triangular obtenida en el desarrollo de Knutson y Whitby.

en la que \bar{Z}_p , β y δ son parámetros adimensionales

$$\bar{Z}_p = Z_p/Z_p^*, \quad \beta = \frac{q_o + q_i}{Q_s + Q_{ex}} \quad \text{y} \quad \delta = \frac{q_o - q_i}{q_o + q_i} \quad (2.19)$$

siendo q_i y q_o los caudales de entrada y salida del aerosol, Q_s y Q_{ex} son los caudales de entrada y salida del *sheath* y Z_p^* la movilidad crítica. En el caso en el que el DMA opera con caudales simétricos, $q_i = q_o$ y $Q_s = Q_{ex}$, la movilidad crítica viene dada por

$$Z_p^* = \frac{Q_s \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}{2\pi V L} \quad (2.20)$$

$\beta = q_a/Q_s$, $\delta = 0$ y la función de transferencia

$$\Omega_{nd}(\bar{Z}_p, \beta) = \frac{1}{2\beta} [|\bar{Z}_p - (1 + \beta)| + |\bar{Z}_p - (1 - \beta)| - 2|\bar{Z}_p - 1|] \quad (2.21)$$

toma la forma de un triángulo isósceles centrado en $Z_p^* = 1$, como muestra la Figura 2.5.

El intervalo de movilidades entorno a la movilidad crítica cuya probabilidad de clasi-

ficación es no nula ΔZ_p viene dado por

$$\Delta Z_p = \frac{q_a \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}{2\pi V L} \quad (2.22)$$

y teniendo en cuenta (2.20) se encuentra que ΔZ_p es el producto de la movilidad crítica y el cociente entre los caudales de aerosol y *sheath* en el DMA

$$\Delta Z_p = Z_p^* \frac{q_a}{Q_s} \quad (2.23)$$

2.3.2 Difusión Browniana

Debido a la agitación térmica, las moléculas del gas colisionan entre sí y con las partículas del aerosol. Como resultado de las colisiones, las partículas se mueven de forma caótica describiendo trayectorias aleatorias, en forma de zig-zag, en el seno del gas. Este movimiento se denomina difusión Browniana. Debido a la difusión, las partículas en el DMA no siguen trayectorias definidas, como las que resultan de resolver las ecuaciones del movimiento (2.13) del modelo de Knutson y Whitby. En la realidad, las partículas se dispersan entorno a la trayectoria media que predice el modelo determinista, como muestra la Figura 2.6. La difusión Browniana afecta negativamente a la función de transferencia del DMA. En primer lugar, la difusión causa un ensanchamiento de la función de transferencia, degradando así la resolución del aparato. La función de transferencia se deforma, respecto de la forma triangular, y adopta forma de campana, como puede verse en la figura. Por otra parte, la difusión origina un desplazamiento de la movilidad correspondiente al máximo de la función de transferencia con respecto a la movilidad crítica del caso ideal no difusivo. Por último, el máximo de la función de transferencia se reduce debido a la pérdida de partículas por difusión de éstas a la superficie de los electrodos. Por tanto, la difusión afecta al límite inferior de detección del DMA, es decir a la concentración mínima de partículas de un tamaño dado en el aerosol que entra al DMA que puede detectarse a la salida mediante el correspondiente instrumento de medida, un contador de núcleos de condensación (CNC) o un electrómetro.

En general, el coeficiente de difusión o difusividad de una partícula D_p es función de la temperatura del gas y del tamaño de la partícula. La difusividad de una partícula

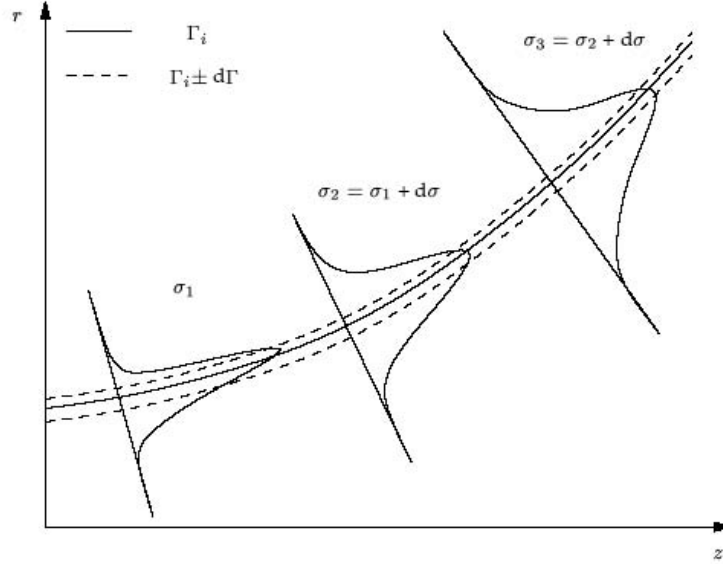


Figura 2.6: Ilustración esquemática de la distribución de probabilidad espacial para partículas difusivas alrededor de una línea de corriente de la partícula.

esférica sólida viene dada por la fórmula de Stokes-Einstein [[Hinds \(1999\)](#)].

$$D_p = kTB \quad (2.24)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura del gas y B la movilidad mecánica de la partícula dada por (2.4). En la Figura 2.7 se representa la difusividad D_p en función del diámetro de la partícula. Nótese el fuerte incremento de la difusividad para partículas de diámetro inferior a 2 nm, el rango de tamaños de interés en esta Tesis Doctoral.

2.3.2.1 Número de Peclet

Los efectos de la difusión Browniana en la función de transferencia del DMA son tanto más importantes cuanto mayor es la difusividad las partículas y mayor es también el tiempo de residencia del aerosol en la región de clasificación. Ambos factores se combinan en un número adimensional, el número de Peclet Pe , que es el producto del

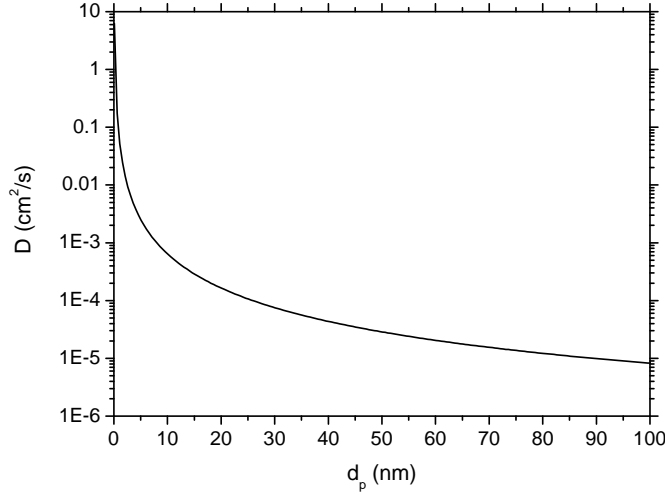


Figura 2.7: Coeficiente de difusión en función del tamaño de partícula.

número de Reynolds del flujo Re y el número de Schmidt Sc de la partícula

$$Pe = ReSc \quad (2.25)$$

En un DMA cilíndrico, el número de Reynolds, basado en la separación entre los electrodos, tiene la forma

$$Re = \frac{Q_s}{\pi \nu (r_2 + r_1)} \quad (2.26)$$

donde ν es la viscosidad cinemática del gas. El número de Schmidt se define como el cociente entre la viscosidad cinemática del gas y la difusividad de la partícula

$$Sc = \frac{\nu}{D_p} \quad (2.27)$$

Sustituyendo (2.26) y (2.27) en (2.25) se llega a la siguiente expresión de Pe

$$Pe = \frac{Q_s}{\pi D_p (r_2 + r_1)} \quad (2.28)$$

Por otra parte, de las ecuaciones (2.11) y (2.24) se deriva la siguiente relación entre la difusividad y la movilidad eléctrica de una partícula cargada

$$D_p = \frac{kT Z_p}{ne} \quad (2.29)$$

y sustituyendo (2.20) y (2.29) en (2.28) se obtiene finalmente la expresión

$$Pe = \frac{2L}{(r_2 + r_1) \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)} \frac{neV}{kT} \quad (2.30)$$

la cual muestra que el número de Peclet de una partícula cargada en el DMA es función del cociente entre la energía electrostática y la energía térmica de la partícula, neV/kT , y de los parámetros geométricos del DMA. El número de Peclet permite comparar el efecto de la difusión sobre la función de transferencia de DMAs con distintas geometrías y caudales de *sheath*. Fijado el tamaño de partícula y, por tanto, el número de Schmidt, el efecto de la difusión Browniana es menor en el DMA con el número de Peclet, o lo que es lo mismo, con el número de Reynolds más alto.

2.3.2.2 Corrección de Stolzenburg

Stolzenburg (1988) desarrolló un modelo de la trayectoria de las partículas en la región de clasificación de un DMA cilíndrico incluyendo la difusión Browniana, basado en el modelo original de Knutson y Whitby. Para ello, Stonzenburg introdujo el concepto de función de corriente de una partícula (análogo al del fluido) y un sistema local ortogonal de coordenadas curvilíneas el cual se desplaza con la partícula. Así, la posición de la partícula en cada instante viene determinada por la longitud del arco medida sobre la línea de corriente de la partícula y la distancia de la partícula a la línea de corriente en la dirección perpendicular a ésta. El modelo tiene en cuenta la difusión de la partícula en la dirección normal a la línea de corriente; no tiene en cuenta la difusión de la partícula en la dirección de la corriente ni tampoco las pérdidas por difusión de las partículas a la superficie de los electrodos. El desplazamiento difusivo de las partículas sigue una función de distribución de probabilidad Gaussiana cuya desviación estándar varía con el tiempo según la ecuación

$$d\sigma^2 = 2D_p dt \quad (2.31)$$

Stolzenburg obtuvo la siguiente expresión de la función de transferencia del DMA cilíndrico

$$\Omega_d(\bar{Z}_p, \beta, \delta, \sigma) = \Omega_{nd}(\bar{Z}_p, \beta, \delta) + \Omega_{dc}(\bar{Z}_p, \beta, \delta, \sigma) \quad (2.32)$$

la cual es suma de la función de transferencia ideal de (2.18) y un término de corrección debido a la difusión Browniana. Este último viene dado por

$$\Omega_{dc}(\bar{Z}_p, \beta, \delta, \sigma) = \frac{\sigma}{\sqrt{2}\beta(1-\delta)} \left[\begin{array}{l} \epsilon_c \left(\frac{|\bar{Z}_p - (1+\beta)|}{\sqrt{2}\sigma} \right) + \epsilon_c \left(\frac{|\bar{Z}_p - (1-\beta)|}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \\ \epsilon_c \left(\frac{|\bar{Z}_p - (1+\beta\delta)|}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \epsilon_c \left(\frac{|\bar{Z}_p - (1-\beta\delta)|}{\sqrt{2}\sigma} \right) \end{array} \right] \quad (2.33)$$

donde ϵ_c es la función

$$\epsilon_c(x) = -x \operatorname{erfc}(x) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \quad (2.34)$$

con

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-u^2} du \quad (2.35)$$

Por otra parte, σ es un parámetro adimensional de la forma

$$\sigma = \sqrt{G \bar{D}_p} \quad (2.36)$$

donde G es un factor que depende de la geometría y del flujo (uniforme, completamente desarrollado) en la región de clasificación del DMA, y \bar{D}_p es la difusividad adimensional de la partícula, dada por

$$\bar{D}_p = \frac{4\pi L D_p}{Q_s + Q_{ex}} \quad (2.37)$$

En el caso en el que el DMA opera con caudales simétricos, $\beta = q_a/Q_s$, $\delta = 0$, el factor de corrección de Stolzenburg toma la forma

$$\Omega_{dc}(\bar{Z}_p, \beta, \sigma) = \frac{\sigma}{\sqrt{2}\beta} \left[\begin{array}{l} \epsilon_c \left(\frac{|\bar{Z}_p - (1+\beta)|}{\sqrt{2}\sigma} \right) + \epsilon_c \left(\frac{|\bar{Z}_p - (1-\beta)|}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \\ 2\epsilon_c \left(\frac{|\bar{Z}_p - 1|}{\sqrt{2}\sigma} \right) \end{array} \right] \quad (2.38)$$

y la difusividad adimensional de la partícula vale

$$\bar{D}_p = \frac{2\pi L D_p}{Q_s} \quad (2.39)$$

Por otra parte, teniendo en cuenta (2.28) se encuentra la siguiente relación entre \bar{D}_p y el número de Peclet de la partícula

$$\bar{D}_p = \frac{2L}{(r_2 + r_1)} \frac{1}{Pe} \quad (2.40)$$

y sustituyendo en (2.36) se obtiene también una relación entre σ y Pe

$$\sigma = \sqrt{G \frac{2L}{(r_2 + r_1)} \frac{1}{\sqrt{Pe}}} = \Theta \frac{1}{\sqrt{Pe}} \quad (2.41)$$

donde Θ depende de la geometría y tipo de flujo en el DMA.

Stolzenburg derivó también expresiones del valor medio E y la desviación estándar o varianza S de la función de transferencia (2.38), con el resultado

$$E = 1 + \sigma^2 \quad (2.42)$$

$$S = [(S_{nd})^2 + \sigma^2(1 + 2\sigma^2)]^{1/2} \quad (2.43)$$

donde S_{nd} es la desviación estándar de la función de transferencia ideal (2.18), dada por

$$S_{nd} = \left[\frac{1}{6} \beta^2 (1 + \delta^2) \right]^{1/2} \quad (2.44)$$

Se observa en (2.42) que, debido a la difusión, el máximo de la función de transferencia se desplaza hacia valores de la movilidad inferiores a la movilidad crítica Z_p^* correspondiente al caso no difusivo. Estudios teóricos posteriores a Stolzenburg [Alonso y Kousaka (1996); Alonso *et al.* (1998); Salm (1997, 2000)] predicen también este efecto, el cual ha sido corroborado experimentalmente [Alonso *et al.* (1998)]. Asimismo, se observa en (2.43) el ensanchamiento de la función de transferencia, con respecto al caso ideal, asociado a la difusión Browniana. Este efecto ha sido observado también experimentalmente [Kousaka y Okuyama (1985); Rader y McMurry (1986)]. Las funciones de transferencia (2.18) y (2.33) tienen, sin embargo, el mismo área, ya que el modelo de Stolzenburg no tiene en cuenta las pérdidas difusivas de partículas en los electrodos. Hagwood *et al.* (1999) utilizaron un método de Monte Carlo para resolver la ecuación estocástica de la trayectoria de las partículas en el DMA cilíndrico incluyendo la difusión Browniana. En la comparación se utilizaron dos parámetros: el valor máximo y la desviación estándar de la función de transferencia. Los resultados numéricos mostraron importantes pérdidas difusivas para partículas de tamaño inferior a 10 nm. Por otra parte, las predicciones de la desviación estándar según Stolzenburg mostraron un buen acuerdo con los resultados de las simulaciones para partículas de tamaño superior a 3 nm.

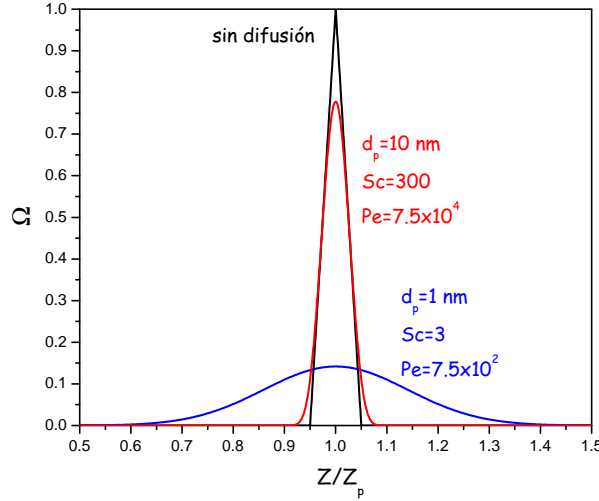


Figura 2.8: Comparación entre la función de transferencia ideal y la predicha por Stolzenburg para partículas de 10 y 1 nm. Las condiciones de operación son $Q_s = 20$ l/min y $q_a = 1$ l/min en el nano-DMA de TSI 3085.

En la Figura 2.8 se representan la función de transferencia ideal y la función de transferencia de Stolzenburg para partículas de 1 y 10 nm de diámetro correspondientes al nano-DMA de TSI con caudales de aerosol y *sheath* de 1 y 20 l/min, respectivamente. El número de Reynolds del flujo es 250, y el número de Schmidt vale 3 para las partículas de 1 nm y 300 para las partículas de 10 nm. Nótese la gran diferencia en la anchura de la función de transferencia entre las partículas de 1 nm ($Pe = 750$) y 10 nm ($Pe = 75000$).

2.4 Resolución

El concepto de resolución en el DMA está asociado a la función de transferencia. En general, la resolución se define como el cociente entre la movilidad correspondiente al máximo de la función de transferencia y la anchura a media altura de la función de transferencia [Flagan (1999)]. La función de transferencia del DMA cilíndrico ideal con caudales simétricos aparece representada en la Figura 2.5. El máximo de la función

de transferencia corresponde a la movilidad crítica Z_p^* dada por (2.17) y la anchura a media altura de la función de transferencia $\Delta Z_{p,FWHH}^*$ es igual a la mitad de la base del triángulo ΔZ_p . En este caso, la resolución Res es igual a la relación entre los caudales de *sheath* y aerosol

$$Res_{nd} = \frac{Z_p^*}{\Delta Z_p} = \frac{Q_s}{q_a} = \frac{1}{\beta} \quad (2.45)$$

siendo éste el valor máximo teórico que puede alcanzar la resolución de un DMA de cualquier geometría, para partículas de cualquier movilidad.

En su estudio, Stolzenburg define la resolución como el cociente entre el valor medio E y la desviación estándar S de la función de transferencia dados por (2.42) y (2.43), respectivamente. En el caso de caudales simétricos, la desviación estándar de la función de transferencia de Stolzenburg tiene la forma

$$S = \left[\frac{1}{6} \beta^2 + \sigma^2 (1 + 2\sigma^2) \right]^{1/2} \quad (2.46)$$

y la resolución

$$Res_d = \frac{1 + \sigma^2}{\left[\frac{1}{6} \beta^2 + \sigma^2 (1 + 2\sigma^2) \right]^{1/2}} \quad (2.47)$$

donde $\beta = q_a/Q_s$ y σ viene dado por (2.41). En teoría, la resolución de un DMA está limitada por la difusión Browniana y depende la geometría del DMA, la relación de caudales β y el número de Peclet de la partícula Pe .

Flagan (1996) extendió el modelo de Stolzenburg al DMA radial de Zhang *et al.* (1995) y estudió la resolución de una variedad de DMAs de geometrías cilíndrica y radial [Flagan (1999)]. Para ello, supuso condiciones estándar de presión y temperatura y partículas portadoras de una sola carga, y basó su análisis en el voltaje de clasificación en lugar del número de Peclet. Nótese en (2.30) que, fijadas la temperatura y la carga de la partícula, Pe es proporcional a V , salvo factores geométricos. Flagan identificó un valor crítico del voltaje de clasificación por debajo del cual la difusión Browniana domina la resolución del DMA. El voltaje crítico V_c es proporcional al cuadrado de la resolución máxima (2.45) y por tanto

$$V_c \propto Res_{nd}^2 = \beta^{-2} \quad (2.48)$$

En su estudio Flagan concluye que para voltajes de clasificación inferiores al valor crítico, en el régimen difusivo, la resolución depende sólo débilmente de la relación de caudales y de los detalles particulares del diseño del DMA. Por el contrario, a voltajes superiores al valor crítico, cuando la resolución se aproxima al valor máximo correspondiente al caso no difusivo, la resolución es muy sensible tanto a los parámetros anteriores como a imperfecciones en la fabricación y/o montaje del DMA.

2.4.1 Comportamiento no ideal

Numerosos estudios experimentales demuestran que la resolución que alcanzan los DMAs reales es notablemente inferior a la que predice la teoría en los casos tanto no difusivo (2.45) como difusivo (2.47) [Karlsson y Martinsson (2003)]. En general, las discrepancias observadas se explican con base en desviaciones del flujo y/o del campo eléctrico respecto del modelo ideal descrito en la sección 2.3.1, las cuales se atribuyen a una variedad de efectos, entre otros, los siguientes:

- La anchura finita de las ranuras de entrada y salida del aerosol, debido a la cual el flujo y el campo eléctrico se distorsionan en la proximidad de las ranuras.
 - La distribución asimétrica del aerosol a su entrada en la región de clasificación. Ésta puede deberse a una configuración inadecuada de la geometría y/o el flujo aguas arriba de la ranura de entrada y/o a la anchura no uniforme de la ranura [Fissan *et al.* (1996); Heim *et al.* (2005); Rossell-Llompart *et al.* (1996)].
 - Asimetrías en el flujo y en el campo eléctrico en la región de clasificación. Estas pueden deberse a defectos en la geometría del DMA asociadas, por ejemplo, al centrado no perfecto de los electrodos.
 - Inestabilidades en el flujo en la región en la que se mezclan los flujos de aerosol y sheath a la salida de la ranura de entrada del aerosol [Chen y Pui (1997); Chen *et al.* (1998)].
 - Asimetrías e inestabilidades del flujo en las regiones de entrada y salida del gas de *sheath* las cuales se propagan y afectan al flujo en la región de clasificación [Heim *et al.* (2005)].
-

- Efectos de la carga especial (*space charge*). El efecto en la función de transferencia del DMA de la distribución espacial de carga en la región de clasificación ha sido estudiado teórica y experimentalmente [Alonso y Kousaka (1996); Alonso *et al.* (2000, 2001)]. Este efecto es tanto más importante cuanto mayor es la movilidad de las partículas y, por tanto, menor es el voltaje de clasificación. A altas concentraciones ($> 10^7 \text{ cm}^{-3}$) de partículas de gran movilidad (iones), el campo eléctrico asociado a la carga espacial puede llegar a ser comparable al campo eléctrico aplicado.

Diversos autores han sugerido distintas estrategias tanto para mejorar la resolución teórica [Fernández de laMora (2002); Loscertales (1998); Rossell-Llompart *et al.* (1996)] como para reducir los efectos no ideales en los DMAs reales [Chen y Pui (1997); Chen *et al.* (1998); Eichler (1997); Herrmann *et al.* (2000); Rossell-Llompart *et al.* (1996); Rosser y Fernández de laMora (2005)]. A continuación se describen dos de las estrategias propuestas, de especial relevancia en el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

2.4.2 Geometría óptima

Rossell-Llompart *et al.* (1996) derivaron una solución asintótica de la ecuación de convección-difusión que gobierna el transporte de las partículas en la región de clasificación del DMA cilíndrico, en el límite de altos números de Peclet ($Pe \gg 1$), cuando los efectos de la difusión Browniana son pequeños. Estos autores demostraron la existencia de un valor óptimo de la longitud de la región de clasificación L^* para el cual la función de transferencia del DMA tiene forma Gaussiana y el ensanchamiento por difusión de la función de transferencia presenta un mínimo. La longitud óptima viene dada por

$$L^* = \frac{r_2 - r_1}{K} \quad (2.49)$$

donde K es una función de la relación entre los radios de los electrodos interior y exterior (r_2/r_1) y del flujo en el DMA. La desviación estándar de la función de transferencia Gaussiana tiene la forma

$$\sigma^* = \left[\frac{2(b + b^{-1})K}{Pe} \right]^{1/2} \quad (2.50)$$

donde b es el cociente entre la longitud de la región de clasificación del DMA y la longitud óptima, $b = L/L^*$. Se observa que σ^* alcanza su valor mínimo cuando b es igual a la unidad, es decir para $L = L^*$. En la práctica, K toma valores muy próximos a la unidad, por lo que $L^* \sim r_2 - r_1$. Se concluye así que el ensanchamiento difusivo de la función de transferencia del DMA es mínimo cuando la longitud de la región de clasificación del DMA es aproximadamente igual a la separación entre electrodos. Este resultado fue confirmado experimentalmente por [Rosell-Llompart y Fernández de laMora \(1993\)](#). Cuando la longitud L es dos o tres veces la separación entre electrodos la desviación estándar σ^* aumenta en un 12% y un 29%, respectivamente, con respecto al valor mínimo. La desviación estándar y la anchura a media altura de una función Gaussiana están relacionadas entre sí por la expresión

$$\frac{\Delta Z_{p,FWHH}^*}{Z_p^*} = \sqrt{8 \ln 2} \sigma^* \quad (2.51)$$

de forma que, para altos valores del número de Peclet, la resolución de la función de transferencia tiene la forma

$$Res = \left[\frac{Pe}{16 \ln 2 (b + b^{-1}) K} \right]^{1/2} \quad (2.52)$$

Rosell-Llompart *et al.* desarrollaron un nuevo DMA tipo Viena con una longitud de la región de clasificación igual al doble de la distancia entre electrodos ($b = 2$) y llevaron a cabo una serie de experimentos con iones de movilidad conocida, en los que midieron la intensidad de la corriente de iones a la salida del DMA con la ayuda de un electrómetro. Calcularon la resolución de los picos medidos con el electrómetro para distintos valores del caudal de aerosol q_a y del número de Peclet Pe , y contrastaron los valores experimentales con los obtenidos con (2.52). La comparación evidenció que otros factores, a parte de la difusión Browniana, contribuyeron al ensanchamiento de la función de transferencia en los experimentos. En particular, los autores mencionan la distribución asimétrica del aerosol a su entrada en la región de clasificación y la anchura finita de la ranura de entrada del aerosol. Rosell-Llompart *et al.* corrigieron (2.52) para tener en cuenta ambos factores y consiguieron así reproducir los valores de la resolución medidos en los experimentos con números de Peclet altos ($5000 < Pe < 10500$) y, por tanto, con mejor resolución. En los experimentos con números de Peclet bajos ($2000 < Pe < 5000$) y peor resolución se encontraron, sin embargo, valores de la resolución notablemente inferiores a los que predice el modelo incluidas

las correcciones por los factores anteriores. Los autores atribuyeron estas desviaciones al flujo en el DMA, el cual depende de forma compleja del número de Reynolds Re y de la relación de caudales q_a/Q_s . La presente Tesis Doctoral ha contribuido a explicar, al menos en parte, el origen de las discrepancias entre los valores experimentales y teóricos de la resolución observadas por Rosell-Llompart *et al.*

2.4.3 Altos números de Reynolds

Idealmente, en un DMA de geometría dada, fijados los caudales de operación, la resolución está limitada por la difusión Browniana y el valor de la misma depende del número de Peclet. Como muestran las expresiones (2.41) y (2.50) de Stolzenburg y Rosell-Llompart *et al.*, el parámetro asociado al ensanchamiento difusivo de la función de transferencia es proporcional a $Pe^{-1/2}$. Una forma, por tanto de reducir este efecto y mejorar así la resolución del DMA para partículas de cualquier movilidad es aumentar el número de Reynolds del flujo, lo cual se consigue aumentando el caudal de *sheath*. Nótese que, fijado el caudal de aerosol, al aumentar Q_s disminuye el ensanchamiento difusivo dado por σ y σ^* y también la relación de caudales en el DMA, es decir el parámetro β .

En la aproximación de Rosell-Llompart *et al.*, un DMA de geometría óptima con $b = 1$ y $K = 1$ alcanzaría una resolución de 100 para $Pe \sim 222000$. El número de Schmidt de los iones más pequeños, de diámetro equivalente entorno a ~ 1 nm, es el orden de 3. Así, para clasificar estos iones con una resolución de 100, el número de Reynolds en el DMA debería ser $Re \sim 74000$. Por otra parte, el modelo de Rosell-Llompart *et al.* (2.52) no tiene en cuenta el efecto del caudal de aerosol en la resolución dado por el parámetro β , el cual si contempla el modelo de Stolzenburg (2.47). Este último muestra que para lograr una resolución de 100 la relación de caudales en el DMA debe ser $q_a/Q_s \leq 10^{-2}$.

El gran desafío de operar un DMA a altos números de Reynolds ($Re \sim 10^5$) consiste en mantener el flujo laminar en el interior del mismo, en particular, en la región de clasificación. Debe evitarse a ultranza la aparición en el flujo de inestabilidades y fenómenos no estacionarios tales como turbulencias, vórtices e inhomogeneidades, los

cuales degradan drásticamente la resolución del aparato. Otro aspecto importante a tener en cuenta es la caída de presión en el DMA, dado los altos caudales de *sheath* a los que ha de operar el DMA ($Q_s > 10^3$ l/min) para alcanzar Reynolds entorno a 10^5 . La caída de presión en el DMA podría limitar la capacidad de la bomba que se utiliza para recircular el *sheath* y, por tanto, también la resolución del aparato.

En esta Tesis Doctoral se utiliza el término *DMA*s *supercríticos* para designar los DMA's que operan a altos números de Reynolds, en general superiores a 10^4 . En el Capítulo 3 se describen los DMA's supercríticos desarrollados con anterioridad a la presente Tesis Doctoral. Los Capítulos 3, 4 y 5 recogen las actividades de tipo numérico y experimental desarrolladas en el transcurso de la Tesis Doctoral que han contribuido al diseño y validación de tres nuevos prototipos de DMA's supercríticos, los modelos *Rosser*, *Isopotencial* y *Río Arriba*.

Capítulo 3

DMA de Rosser

3.1 Introducción

Es bien conocida la tendencia a producirse la transición a la turbulencia de flujos confinados, a números de Reynolds (Re) de tan solo unos miles. Es evidente que estos instrumentos, para alcanzar Re del orden de 10^5 laminarmente en la región de clasificación, han de cumplir estrictos requerimientos de diseño. Por ejemplo, el flujo se acondiciona cuidadosamente aguas arriba de la sección de análisis, mediante el uso de rejillas laminarizadoras. Asimismo, para no generar turbulencia, el pulido de las paredes internas del DMA ha de ser el adecuado .

Tras el ensayo de [Rossell-Llompart et al. \(1996\)](#), en el que alcanzaron una resolución (Res) de 21 a $Re \approx 2,000$ para iones de ~ 1 nm de diámetro, [deJuan y Fernández de laMora \(1998\)](#) consiguieron aumentar la resolución a 37 ($Re \approx 5,000$). Para ello, modificaron la entrada de *sheath* o gas de arrastre. Sustituyeron la entrada tangencial por una axisimétrica, disminuyendo así el nivel de turbulencia a la entrada del DMA y retrasando así la transición (ver Figura 4 del anexo A).

El DMA de Eichler [[Eichler \(1997\)](#); [Fernández de laMora et al. \(1998\)](#)] está basado en un diseño modelo Viena [[Winklmayr et al. \(1991\)](#)]. Su principal característica es la gran relación de áreas que existe entre la entrada de *sheath* y la sección de clasificación

(~ 25). Este diseño viene dictado por la necesidad de mantener el Re de las rejillas de laminarización (basado en el diámetro del hilo) por debajo de 40, valor crítico en el que comienza a generarse turbulencia.

Con este DMA se alcanzó una resolución de ~ 67 [Liedtke (1999)], demostrando así, que la resolución estaba limitada por el descentrado entre electrodos y no por inestabilidades en el flujo. Knutson (1971) exploró teóricamente el impacto del descentrado entre electrodos sobre la resolución, llegando a la conclusión de que un descentrado ϵ respecto del eje de simetría de los dos electrodos, da lugar a aproximadamente, el doble de ensanchamiento de la función de transferencia. Así por ejemplo, si se quisiera alcanzar una resolución de 100 en una columna de clasificación de $L = 5$ mm el descentrado debería ser menor de $25 \mu\text{m}$.

Herrmann *et al.* (2000) rediseñaron el DMA de Eichler para mejorar el centrado entre electrodos. Asimismo, modificaron la geometría para reducir la caída de presión aguas abajo de la región de análisis, con el fin de alcanzar mayores Re con la misma capacidad de bombeo. De esta forma, consiguieron alcanzar $Re \approx 35,000$; no obstante, se produjo la transición a la turbulencia cerca del Re máximo, no mejorando finalmente la resolución con respecto al DMA de Eichler. Una revisión de estos DMAs de alta resolución se puede encontrar en Fernández de laMora (2003).

Estos son los antecedentes de DMAs supercríticos, concebidos para operar a altos Re laminarmente. Una característica común a todos ellos, es que constan de una sección de clasificación que consta de electrodos cilíndricos coaxiales, paralelos entre sí. Este diseño provoca un rápido crecimiento de la capa límite, dando lugar a la turbulencia a Re muy por debajo de 10^5 . Motivado por el hecho de que la aceleración de un flujo estabiliza la capa límite hasta $Re > 10^8$, Fernández de laMora (2002) exploró teóricamente, la resolución obtenida en DMAs con geometrías convergentes en la región de clasificación.

El primer prototipo de DMA convergente se diseñó y construyó en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Yale [Rosser (2001)]. La Figura 3.1 muestra un esquema del DMA original. El gas de arrastre entra desde abajo, atravesando dos rejillas laminarizadoras para llegar a la sección cónica o trompeta, donde se acelera el flujo. El flujo rodea el electrodo interior para llegar a una primera cámara, conectada

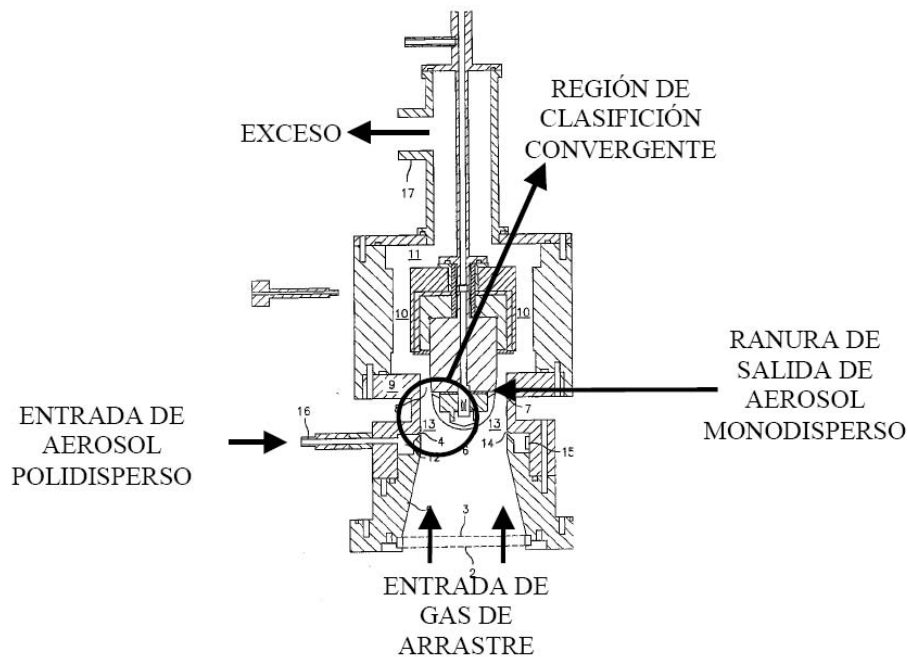


Figura 3.1: Esquema del DMA de Rosser.

a una segunda por 10 agujeros (no mostrados). El gas continúa axialmente a través de una pieza en forma de T, para finalmente salir por una línea hacia la izquierda (exceso). Nótese la forma hemisférica del electrodo interior. Esta geometría, favorece la aceleración del flujo a lo largo de la región de clasificación. Así, las distancias características de la sección de clasificación son: $r_2 = 33$ mm, $r_1 = 12$ mm en la posición axial de la ranura de entrada de aerosol, $r_1 = 25$ mm en la posición axial de la ranura de salida y $L = 28$ mm.

En los siguientes apartados se describe el estudio numérico realizado para evaluar el impacto de esta geometría en la resolución.

3.2 Modelos numéricos

Para realizar el estudio numérico se utilizó el código comercial de dinámica de fluidos computacional (CFD), FLUENT 6.0. Este código utiliza el método de volúmenes finitos para resolver las ecuaciones de conservación de la masa y momento del flu-

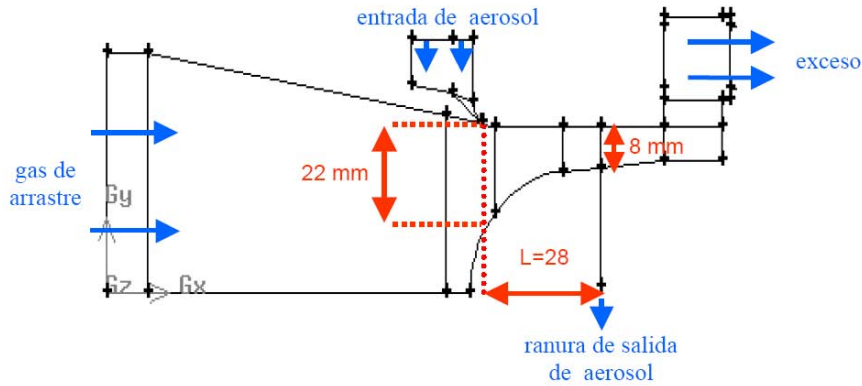


Figura 3.2: Detalle del dominio computacional, incluyendo la trompeta y la sección de clasificación.

ido, dados un dominio de computación y unas condiciones de contorno. En este caso, se utilizó una malla de cálculo de elementos rectangulares. El cálculo de las velocidades en cada elemento se hizo mediante el algoritmo iterativo SIMPLE (*Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations*) [Fluent (2001), §22].

Aunque la región de salida del exceso, aguas abajo de la de clasificación, no es axi-simétrica, la sección de clasificación sí que lo es. Como primera aproximación, se tomó un dominio de computación 2D axi-simétrico, incluyendo solamente la trompeta y la sección de análisis. En la Figura 3.2 se puede ver un esquema del dominio computacional.

3.2.1 Campo fluido

Como ya hemos indicado, el objetivo de la geometría convergente es mantener el flujo laminar y retardar la transición a la turbulencia. Por otro lado, aunque el DMA de Rosser ha sido concebido para operar a altos números de Reynolds, la sección de la región de análisis es relativamente ancha y no se esperan fenómenos importantes de compresibilidad, incluso a altos caudales. Además, la obtención de la función de transferencia de un aerosol de calibración se hace en condiciones estacionarias de caudal. Por todo ello, para el estudio numérico se utilizó un modelo incompresible, laminar y

estacionario.

- **Ecuaciones.** En un caso axi-simétrico las ecuaciones de continuidad y Navier-Stokes que describen el campo fluido se pueden expresar como

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (3.1)$$

$$\rho(\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{u} \quad (3.2)$$

- **Condiciones de contorno.** En las entradas de *sheath* y de aerosol se supuso un perfil de velocidad uniforme (condición de contorno del tipo Dirichlet), aunque también se realizaron simulaciones con un perfil parabólico a la entrada del gas de *sheath* sin que el resultado en la región de clasificación variara. A la salida de aerosol monodisperso se impuso una condición equivalente de velocidad media conocida (caudal de extracción/área). En la salida del exceso se impuso una condición de salida denominada *outflow*. Este tipo de condición es del tipo Neumann y se usa normalmente en áreas donde los detalles de velocidad y presión no se conocen *a priori*, aunque al mismo tiempo, el flujo de salida tiene que ser cercano a uno del tipo completamente desarrollado. En las paredes se estableció una condición de no-deslizamiento, es decir, velocidad cero.

3.2.2 Campo eléctrico

Puesto que el código comercial tan solo resuelve las ecuaciones que describen el campo fluido y la trayectoria de las partículas, el campo eléctrico hubo que incorporarlo al modelo como una función definida por el usuario (UDF) [Hontañón *et al.* (2001)].

- **Ecuaciones.** El campo eléctrico viene descrito por la ecuación de Laplace

$$\nabla^2 V = 0 \quad (3.3)$$

- **Condiciones de contorno.** En el electrodo interior se impuso un valor de potencial negativo y en el resto de los límites del dominio se impuso un potencial cero (condición tipo Dirichlet).

3.2.3 Trayectoria de las partículas

Finalmente, se calculó la trayectoria de las partículas siguiendo una aproximación *Lagrangiana*, que calcula las trayectorias de las partículas individualmente. En el modelo se incluye también la difusión Browniana al movimiento de las partículas. Esta opción viene incluida en el código comercial.

- **Ecuaciones.** La dinámica de las partículas viene descrita por la ecuación:

$$\frac{d\vec{v}_p}{dt} = \frac{1}{\tau_p}(\vec{u} - \vec{v}_p) + \frac{1}{\tau_p}Z_p\vec{E} + \vec{F}_b \quad (3.4)$$

donde los términos de la derecha representan, respectivamente, la fuerza de arrastre por parte del fluido, la fuerza ejercida por el campo eléctrico y la difusión Browniana. Además, Z_p y τ_p , son la movilidad eléctrica definida por la ecuación (2.12) y el tiempo de relajación de la partícula definido como:

$$\tau_p = \rho_p^2 C_c / 18\mu \quad (3.5)$$

siendo μ la viscosidad del aire, ρ_p la densidad de la partícula, d_p el diámetro de la partícula y C_c el factor de deslizamiento de Cunningham.

La difusión Browniana viene modelada como un proceso de ruido blanco Gaussiano donde la amplitud de la fuerza toma la forma:

$$F_b = \zeta \frac{1}{\tau_p} \sqrt{2D_p/\Delta t} \quad (3.6)$$

donde ζ es un número aleatorio de media cero y varianza unidad y D_p la difusión dada por la expresión de Stokes-Einstein. Sustituyendo (3.6) en (3.4) obtenemos:

$$\tau_p \frac{d\vec{v}_p}{dt} = (\vec{u} - \vec{v}_p) + Z_p\vec{E} + \zeta \sqrt{2D_p/\Delta t} \quad (3.7)$$

La ecuación (3.7) se resuelve en pasos discretos de integración, Δt , que satisfacen el criterio de estabilidad CFL:

$$\min(u_{p,k} \Delta t / \Delta_k)_{k=a,r} < 1 \quad (3.8)$$

donde $u_{p,k}$ y Δ_k representan, respectivamente, la velocidad característica de la partícula y el tamaño de la celda de cálculo en ambas direcciones, axial y radial.

El criterio viene a decir que la partícula no puede viajar una distancia mayor que el tamaño de la celda en un paso de tiempo de integración. Por lo tanto, se escogió un tamaño de malla en la región de clasificación, de forma que hubiera un compromiso entre la exactitud y el tiempo de cálculo.

- **Condiciones de contorno.** El punto de donde salen las partículas es la ranura de 0.25 mm localizada en el electrodo exterior. La condición de contorno, tanto en las paredes como en las salidas de gas, es de *escape*, es decir, cuando alcanza el contorno del dominio termina el cálculo de la trayectoria de la partícula

3.3 Resultados

Tanto Knutson y Whitby (sección 2.3.1), como Stolzenburg (sección 2.3.2.2), suponen en sus desarrollos para determinar la función de transferencia, que las partículas en la sección de análisis son arrastradas en la dirección axial por el flujo y en la dirección radial por el campo eléctrico, es decir, que la componente radial del flujo (u_r) y la axial del campo eléctrico (E_z) son despreciables. En este estudio numérico se resuelve la ecuación de la trayectoria de las partículas (3.7), teniendo en cuenta las contribuciones axial del campo fluido y radial del campo eléctrico (componentes ideales), así como la radial del campo fluido y la axial del campo eléctrico (componentes no ideales). En primer lugar, se describen los resultados para el diseño original de geometría de alta aceleración (bala hemiesférica) y a continuación, siguiendo el mismo esquema, los resultados para la geometría con aceleración más suave (bala elíptica).

3.3.1 Diseño original

En esta primera sección, se analizan los resultados de la simulación numérica del diseño originalmente propuesto, con el electrodo interior en forma hemiesférica (Figura 3.1). En la Figura 3.2 se representa el dominio computacional. Los caudales de aerosol (entrada y salida) son de 1 l/min y el de *sheath* de 100 l/min, y el voltaje aplicado en el electrodo interior es $V = 160$ V.

3.3.1.1 Flujo axial y campo eléctrico radial

En la Figura 3.3 (arriba) se representa el perfil de velocidad del flujo a lo largo de la dirección axial de la región de clasificación. Se observa claramente la aceleración del flujo desde ~ 0.5 m/s en la posición axial correspondiente a la entrada de aerosol ($x = 90$ mm) hasta 1.3 m/s al final de la sección de clasificación, correspondiente a la ranura de salida ($x = 117.89$ mm). No obstante, el perfil de velocidad no se hace plano hasta el final de la región de análisis. En la Figura 3.3 (abajo) se representa la velocidad radial debida al campo eléctrico que experimenta una partícula de 3 nm de diámetro ($Z = 0.2262$ cm²/Vs) a lo largo de la región de análisis, siendo la velocidad:

$$v_p(E_r) = ZE_r, \text{ donde } E_r = \frac{dV}{dr} \quad (3.9)$$

Se observa un aumento de la velocidad desde la posición axial a la entrada de aerosol, hasta la salida, debido a que el campo eléctrico (E_r) aumenta al disminuir la distancia entre ambos electrodos. El sentido negativo de la velocidad indica que las partículas son arrastradas desde el electrodo exterior hacia el interior.

3.3.1.2 Contribuciones no ideales: flujo radial y campo eléctrico axial

En la Figura 3.4 (arriba) se observa el perfil de velocidad radial del flujo a lo largo de la sección de clasificación. Es llamativo el hecho de que, aunque idealmente esta componente debería ser prácticamente nula, para un caudal relativamente bajo de 100 l/min de *sheath*, se observa que es del mismo orden (~ 0.4 m/s) que la contribución radial del campo eléctrico. Además, el valor positivo de la velocidad indica que arrastra las partículas desde el electrodo interior hacia el exterior, es decir, se opone al campo eléctrico (comparar con la Figura 3.3, abajo). En la Figura 3.4 (abajo) se representa la segunda contribución no ideal: la componente axial de la velocidad de las partículas debida al campo eléctrico ($v_p(E_z)$) a lo largo de la región de clasificación:

$$v_p(E_z) = Z_p E_z, \text{ donde } E_z = dV/dz \quad (3.10)$$

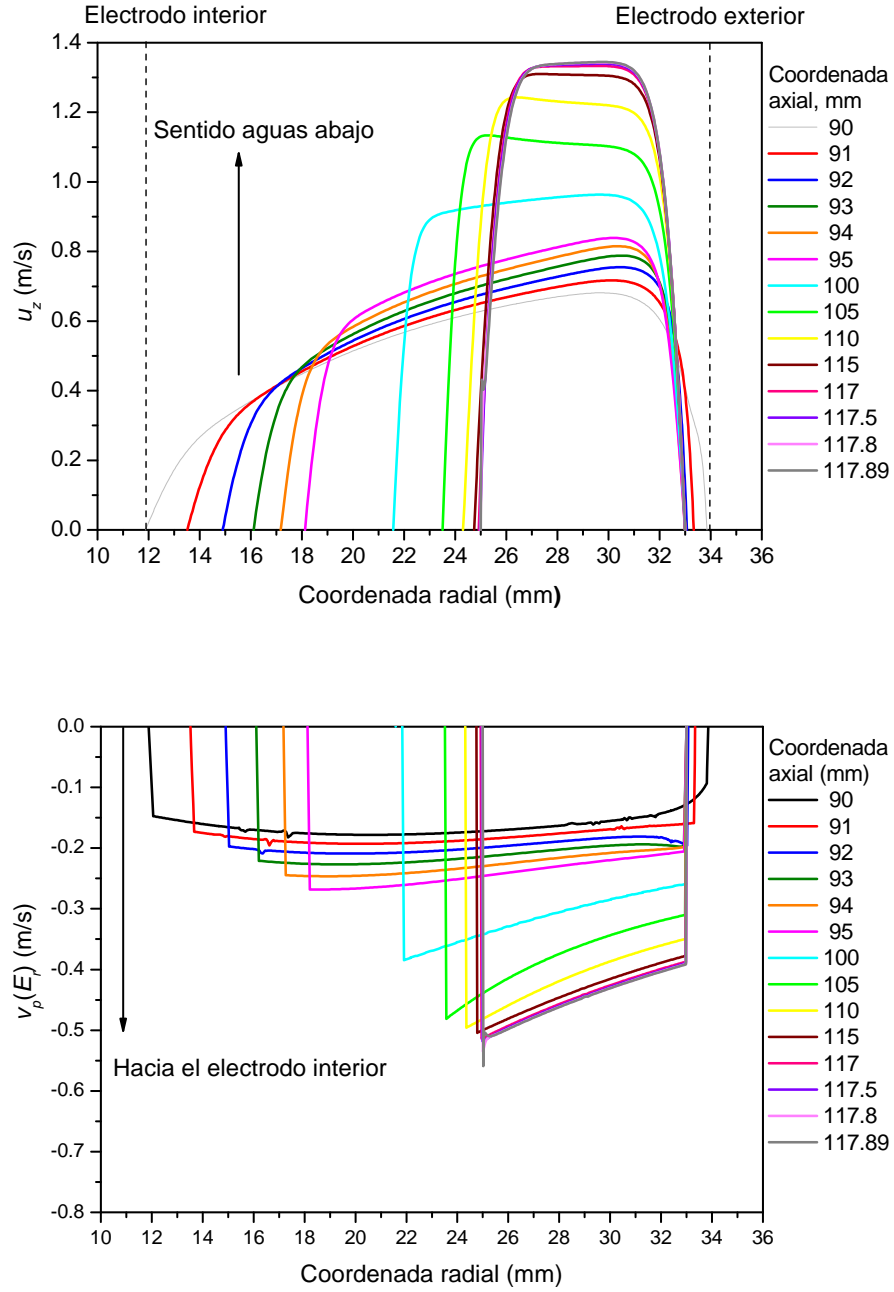


Figura 3.3: (Arriba), perfil de velocidad axial a lo largo de la sección de clasificación. (Abajo), perfil de velocidad radial eléctrica para una partícula de 3 nm ($Z = 0.2262$ cm²/Vs) a lo largo de la sección de clasificación.

Aunque esta componente también aparece, es de menor magnitud que la equivalente por parte del fluido (comparar con la Figura 3.3, arriba). Por otro lado, el signo positivo indica que el sentido de la velocidad es de izquierda a derecha en la dirección axial según la Figura 3.2, es decir, tiene el mismo sentido que el caudal de *sheath*. Llegado a este punto, se realizaron unos ensayos preliminares con esta geometría en la Universidad de Yale, confirmando un importante impacto en la resolución debido a estas no idealidades, que presumiblemente inestabilizan el flujo [Rosser y Fernández de laMora (2005)]. Debido a esto, se abandonó esta geometría de alta aceleración y se propuso estudiar numéricamente un nuevo diseño, que mantiene la sección convergente, aunque no de manera tan abrupta como en el diseño original.

3.3.2 Diseño modificado

La Figura 3.5¹ representa un esquema del electrodo interior. Como se puede ver, se pasó de una geometría hemiesférica a un elipsoide (relación de ejes 1.5/1), con un ángulo de convergencia de 5°. Además, la longitud entre las ranuras de entrada y salida de aerosol (L) se redujo de 28 a 18 mm. Este diseño lo denotaremos de aquí en adelante Rosser*. En la Figura 3.6 se muestra un detalle del dominio computacional 2D axi-simétrico de Rosser*. Los resultados numéricos están estructurados de forma análoga a la que se ha utilizado para el Rosser, es decir, contribuciones ideales y no ideales de la velocidad de las partículas en la sección de clasificación.

3.3.2.1 Flujo axial y campo eléctrico radial

La Figura 3.7 muestra el perfil de velocidades, equivalente al de la Figura 3.3. En la figura de arriba se observa una aceleración más suave del fluido, de 1 a ~ 1.4 m/s. Además, en este caso, el perfil de velocidades es prácticamente plano.

En la figura de abajo se puede ver la suave aceleración radial debida al campo eléctrico, ya que el gradiente de potencial no es tan abrupto como en el caso de Rosser.

¹Cortesía de RAMEM, S.A.

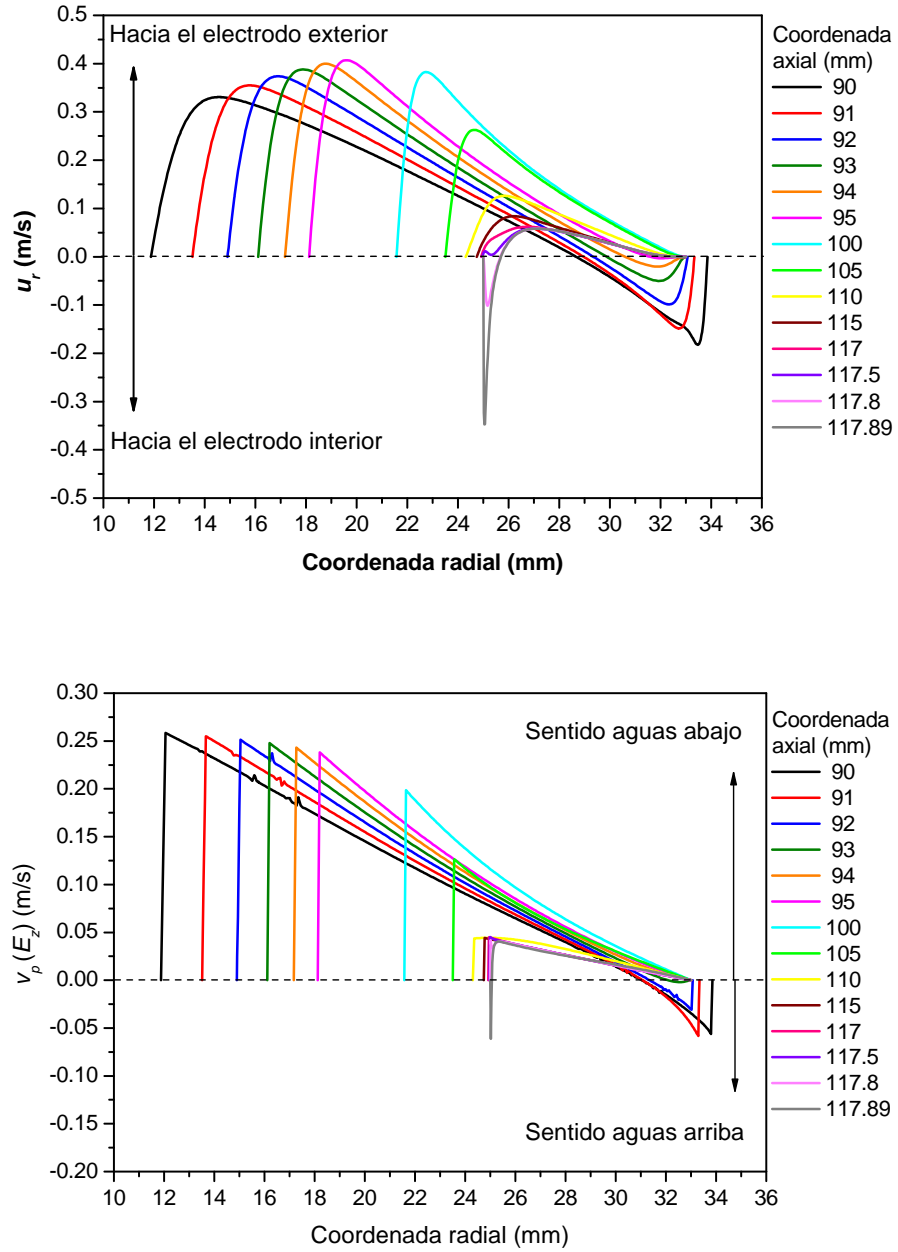


Figura 3.4: Arriba, contribución radial del campo fluido. Nótese que es del mismo orden de magnitud y opuesto a la contribución radial del campo eléctrico. Abajo, componente axial de la velocidad eléctrica de la partícula.

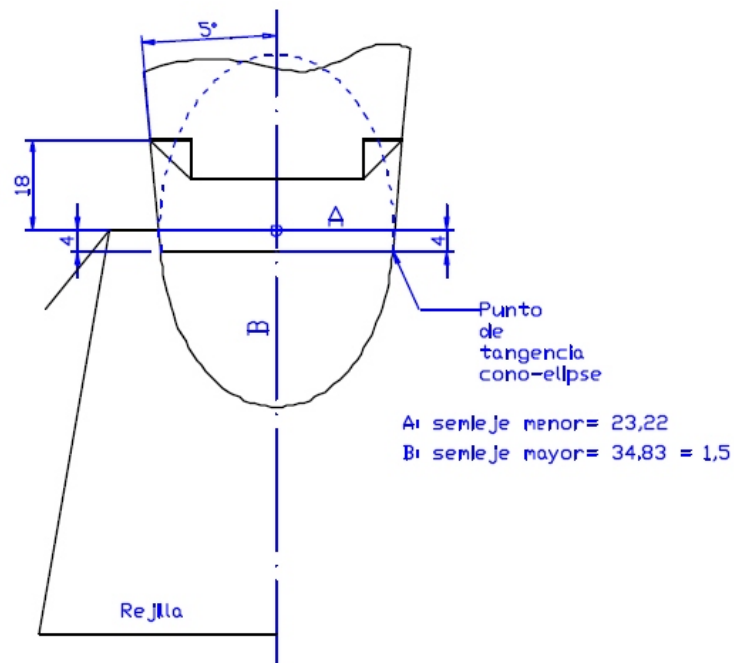


Figura 3.5: Esquema del electrodo interno de geometría elipsoide (Rosser*).

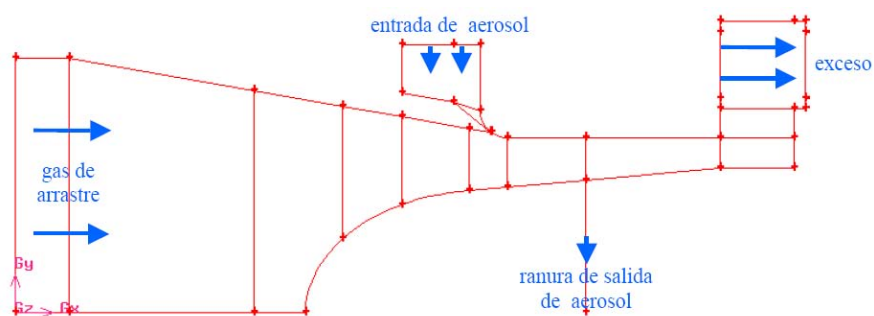


Figura 3.6: Dominio computacional utilizado para el estudio de Rosser*.

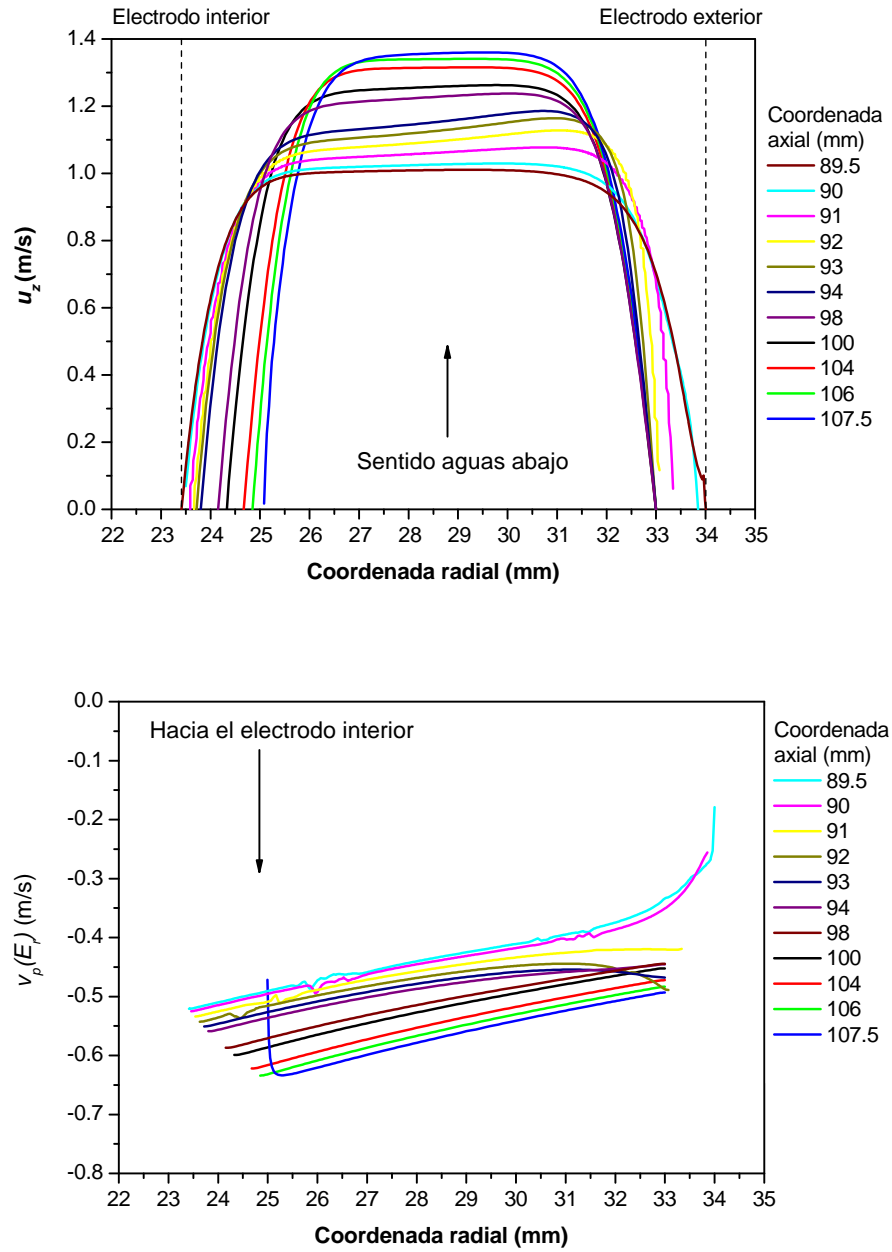


Figura 3.7: Arriba, perfil de velocidad axial del flujo a lo largo de la sección de clasificación para el diseño modificado. Abajo, perfil de velocidad eléctrica radial.

3.3.2.2 Contribuciones no ideales: flujo radial y campo eléctrico axial

En la Figura 3.8 se muestra cómo se minimizan las componentes no deseadas del flujo y del campo eléctrico, con respecto al diseño original.

3.3.3 Función de transferencia

La trayectoria descrita por las partículas, se determinó al combinar las soluciones numéricas del campo fluido y del campo eléctrico. Los desplazamientos radial y axial se calcularon según las ecuaciones que describen el movimiento de las partículas en un campo eléctrico para un paso de tiempo dt . Conociendo la posición inicial y calculando el desplazamiento axial y radial, se evalúa su nueva posición dentro de la columna de clasificación, repitiendo el proceso hasta que las partículas alcanzan el contorno del dominio computacional. Un paso de integración numérica 10^{-6} m, resultó ser suficientemente preciso; en el sentido de que un refinamiento mayor, no cambiaba la trayectoria de las partículas.

La función de transferencia se calcula obteniendo la relación entre el número de partículas del mismo tamaño que son extraídas por la ranura de salida, con respecto a las que habían sido inyectadas. Para ello, se distribuyeron 1,000 partículas equi-espaciadas en la ranura de entrada de aerosol, determinando finalmente el número de ellas que alcanzaron la ranura de salida, bajo unas condiciones fijas de caudales y voltaje. El cálculo se realizó a distintos voltajes, alrededor del voltaje de clasificación, obteniendo así las funciones de transferencia de forma Gaussiana. En la Figura 3.9 se representan las funciones de transferencia correspondientes a Rosser y Rosser* al clasificar partículas de 3 nm con una carga elemental y unos caudales de operación de $Q = 100$ l/min y $q = 1$ l/min. Las funciones de transferencia están normalizadas para ilustrar mejor que el pico del diseño modificado (línea roja) es más estrecho. La resolución calculada para Rosser es de 13.6 y para Rosser* es 15.7.

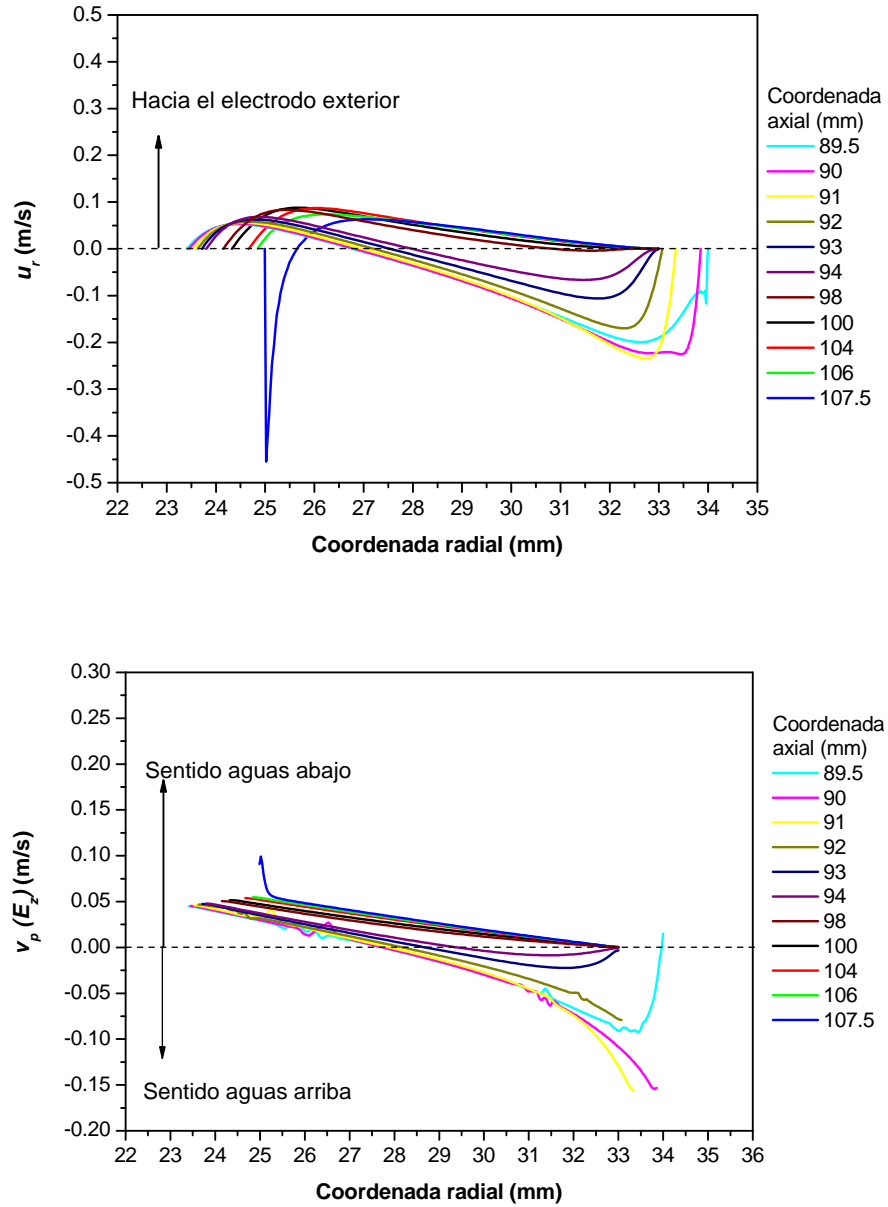


Figura 3.8: Arriba, contribución radial del campo fluido. Nótese que se ha minimizado con respecto a la geometría de alta aceleración original. Abajo, contribución axial del campo eléctrico. Al igual que la contribución radial del flujo, esta también se ha reducido con respecto a la geometría original.

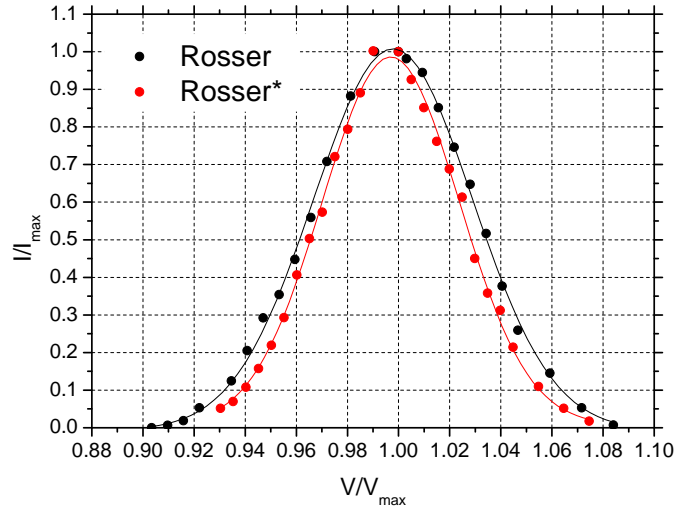


Figura 3.9: Función de transferencia calculada para el DMA original (Rosser) y modificado (Rosser*) al clasificar partículas de 3 nm. La resolución calculada es de 15.7 y 13.6, respectivamente.

3.4 Conclusiones

La primera consecuencia que tienen las contribuciones no ideales del flujo y el campo eléctrico, es que el voltaje efectivo de clasificación (V_p) es mayor que el esperado teóricamente según la ecuación (2.17). Esto se explica por el hecho de que la componente radial del flujo y la axial del campo eléctrico, tienden a arrastrar las partículas hacia el electrodo exterior y aguas abajo, respectivamente. No obstante, mientras que para el caso del Rosser este desplazamiento ($\Delta V/V_p(\text{teorico})$) es de + 38%, para el de Rosser* se redujo al + 10%.

En segundo lugar, la contribución radial del fluido es propensa a inestabilizar el flujo en la región de análisis, dando lugar a un empeoramiento en la resolución del instrumento. De hecho, la discrepancia entre la resolución teórica y numérica se reduce del 70% (Rosser) al 62% (Rosser*) al disminuir las componentes radial y axial del flujo y del campo eléctrico, respectivamente. La tabla 3.1 resume las principales conclusiones. Experimentos realizados en la Universidad de Yale por el Profesor Fernández de la

DMA	$\frac{\Delta V}{V_p(\text{teorico})}(\%)$	$\frac{Res(\text{FLUENT})}{Res(\text{teorico})}(\%)$
Rosser	+38	-70
Rosser*	+10	-62

Tabla 3.1: Comparación entre el voltaje de clasificación calculado numéricamente y el predicho teóricamente por la ecuación (2.17), así como entre la resolución numérica y la predicha por la ecuación (2.52). Nótese que se reducen las discrepancias en el diseño modificado porque las componentes no ideales se minimizan.

Mora [Rosser y Fernández de laMora (2005), figura 9] demostraron cualitativamente lo anteriormente explicado, al ensayar una versión larga de este instrumento ($L = 97$ mm). Comparó el instrumento cónico con uno cilíndrico equivalente (electrodos paralelos), demostrando que de hecho, la resolución es mejor en el caso cilíndrico en todo el rango de Reynolds, excepto a $Re \approx 20,000$, donde se produce transición a la turbulencia. Llegado a este punto, la geometría cónica demuestra que el flujo se mantiene laminar.

La principal conclusión que se desprende de este estudio es que, aunque ciertamente la geometría convergente retarda la transición a la turbulencia, el precio que hay que pagar es la aparición de componentes no deseadas. En concreto, la contribución radial del fluido, que tiende a desestabilizar el flujo, traduciéndose en un empeoramiento de la resolución en comparación con las geometrías cilíndricas tradicionales. No obstante, cabe resaltar que la versión larga del Rosser* evaluada en Rosser y Fernández de laMora (2005) es el único instrumento capaz de medir en un rango amplio de 1-100 nm con una resolución de ~ 25 incluso para iones de 1 nm de diámetro.

Capítulo 4

DMA Isopotencial

4.1 Introducción

Como ya hemos adelantado en la introducción, el diseño más común de DMAs consiste en dos electrodos cilíndricos co-axiales. Tras los trabajos pioneros de [Hewitt \(1957\)](#) y [Knutson y Whitby \(1975b\)](#), se han estudiado distintos diseños y configuraciones con diversos fines, como por ejemplo analizar la distribución de tamaño de partículas atmosféricas en un amplio rango [[Chen *et al.* \(1998\)](#); [Winklmayr *et al.* \(1991\)](#)] u optimizar su respuesta en el rango nanométrico, a expensas del rango superior de tamaño [[Kaufman *et al.* \(1996\)](#); [Kousaka *et al.* \(1986\)](#); [Rossell-Llompart *et al.* \(1996\)](#)]. También se han propuesto diseños no cilíndricos, los llamados DMAs radiales [[Mesbah \(1995\)](#); [Pourprix \(1992\)](#); [Zhang y Flagan \(1996\)](#)]. Un nuevo concepto conocido como *drift* DMA fue propuesto por [Loscertales \(1998\)](#), en el que aplicando un campo eléctrico antiparalelo al flujo, demostraba obtener resoluciones teóricas muy superiores a los nano-DMAs tradicionales.

No obstante, un punto en común entre todos ellos es que las líneas de entrada y salida de aerosol están a distinto voltaje. Esta diferencia de potencial, junto con la necesidad de tener la entrada y salida a tierra, fuerza un salto de potencial, normalmente en la línea de salida de aerosol monodisperso. Las pérdidas electroforéticas asociadas, no son importantes por encima de 5 nm, pero por debajo de este tamaño, son muy

difíciles de evitar. Este fenómeno es bien conocido cuando se acopla, por ejemplo, un contador de núcleos de condensación (CNC) a la salida de un DMA para obtener la distribución de tamaños [Kousaka *et al.* (1986)]. Para ello, hay que colocar un aislante eléctrico entre el DMA y el CNC, donde inicialmente comienzan a depositarse los iones, creando campos eléctricos radiales que consiguientemente precipitan los iones de mayor movilidad.¹

Para resolver este problema, Labowsky y Fernández de laMora (2005) (LyDLM) propusieron un nuevo concepto de separación de iones por movilidad eléctrica. Es lo que llamaron DMAs *Isopotenciales*. Exploraron teórica y numéricamente distintas configuraciones de DMAs y filtros en los que las líneas de entrada y salida estaban al mismo potencial. Esto hace que estos instrumentos sean especialmente prometedores a la hora de acoplarlos a otros instrumentos en serie como por ejemplo, a otro DMA (tándem DMA) con el objetivo de continuar la caracterización del ion aguas abajo.

De hecho, LyDLM no fueron los primeros en apuntar las ventajas de los instrumentos isopotenciales. En Tammet (1970) pp. 102 y 153 y Tammet (1999, 2004) se describe el uso de instrumentos isopotenciales para contar iones atmosféricos. El primer instrumento isopotencial se describe en detalle en Tammet *et al.* (1987) y Hõrrak (2001), Fig. 7 §10. Aparte de estas pocas excepciones, no se han explorado más configuraciones de instrumentos para la caracterización de iones, en modo isopotencial.

En el estudio numérico de LyDLM, aunque no incluyen la difusión browniana, demuestran que potencialmente es posible alcanzar altas resoluciones con un DMA isopotencial. Esto, unido a su fácil fabricación en comparación con los diseños tradicionales, animó a los autores a construir un prototipo para evaluarlo experimentalmente. Esta evaluación es la que se describe en la siguiente sección.

¹En la sección 4.5.2 se ilustra el problema con un modelo numérico.

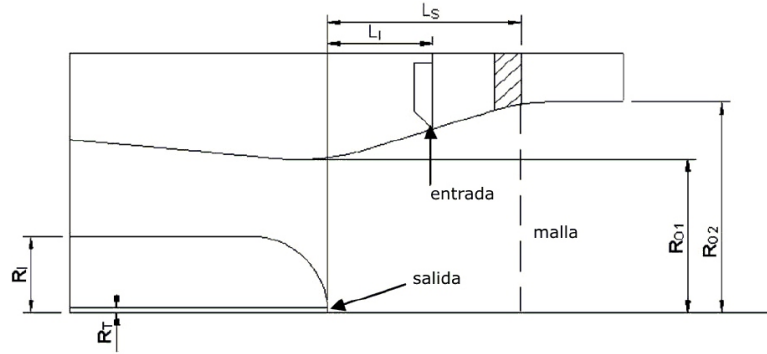


Figura 4.1: Esquema del DMA isotencial evaluado experimentalmente. Sus dimensiones características son $R_T = 1.3$ mm; $R_I = 19$ mm; $R_{O1} = 50.8$ mm; $R_{O2} = 70.2$ mm; $L_I = 34.5$ mm; $L_S = 63.5$ mm.

4.2 Descripción

Como se ve en la Figura 4.1, el instrumento es axi-simétrico en la sección de clasificación. La corriente de *sheath* va de derecha a izquierda a través de una malla metálica, es acelerada en la “trompeta”, pasa a través de una sección anular entre las secciones interior y exterior y finalmente se extrae aguas abajo, a través de ocho agujeros (Figura 4.2¹). El aerosol entra a través de una ranura localizada en la trompeta y sale a través de un agujero horadado en el eje de la sección interior con forma de bala. La malla metálica se mantiene a un potencial atractivo con respecto a las secciones interior y exterior, que están al mismo potencial. El uso de una malla metálica a un cierto potencial por la que pasa el flujo fue introducida por Tammet (1999). Sin embargo, en nuestro caso, al estar situada suficientemente aguas arriba, esta actúa como supresora en vez de generadora de turbulencia. Aunque el diseño aparentemente es muy parecido al del DMA tipo Viena [Winklmayr *et al.* (1991)], existen diferencias cruciales: (i) la bala y la sección exterior están en contacto eléctrico, de hecho, están torneadas a partir de una sola pieza, lo que permite un alineamiento muy preciso (ii) la rejilla laminarizadora es metálica, está aislada eléctricamente de la trompeta y está a un potencial atractivo. Otras diferencias son que (iii) la ranura de entrada de aerosol polidisperso se encuentra en la trompeta, en vez de en una región cilíndrica, (iv) la punta de la bala se encuentra aguas abajo de la ranura de entrada de aerosol, y (v) el muestreo de aerosol

¹Figuras 4.2, 4.3 y 4.4 cortesía de Mike Labowsky.

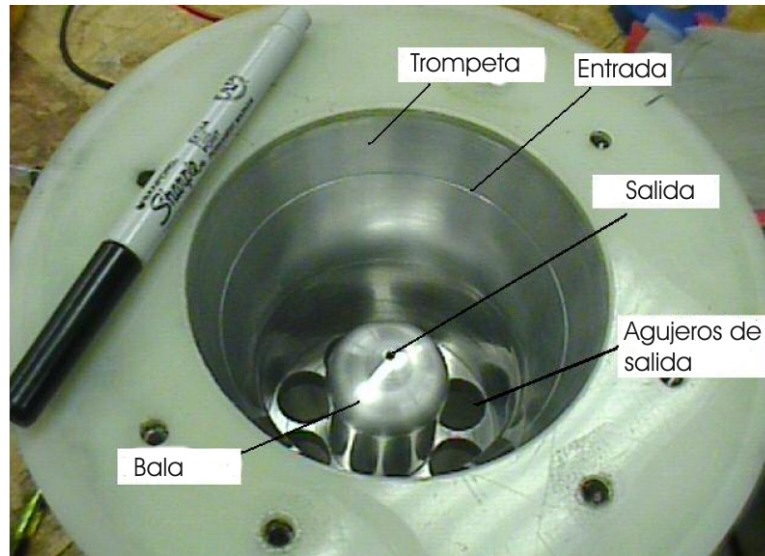


Figura 4.2: Fotografía del DMA evaluado.

monodisperso no se hace a través de una ranura en la bala, sino a través de un agujero horadado en el eje de la misma.

De esta forma, el campo eléctrico establecido en la malla tiende a atraer a los iones, mientras que el flujo tiende a arrastrarlos aguas abajo. Al superponer el campo eléctrico y el campo fluido, aparecen dos puntos de remanso: uno fijo en el eje de simetría ($R1$) y otro cerca de la punta de la bala ($R2$, anillo de remanso), que varía su posición en función del caudal de extracción de aerosol a un potencial dado. Así, los iones con una movilidad mayor que Z_{R1} , serán atraídos hacia la malla, los de una movilidad menor de Z_{R2} son arrastrados aguas abajo por el flujo y aquellos de una movilidad crítica $Z_{R2} < Z^* < Z_{R1}$ serán extraídos por el agujero de salida (Figura 4.3). El caudal de extracción de aerosol es necesario para contrarrestar el campo eléctrico, que como se ve en la Figura 4.4, apunta hacia el exterior del agujero de salida. De modo que existe un caudal de muestreo crítico, a partir del cual los iones son extraídos. Por otro lado, cuanto mayor es este caudal, mayor es el rango de movilidades $Z_{R2} < Z^* < Z_{R1}$ que se extrae, y por tanto menor la resolución. Por lo tanto, ha de buscarse un compromiso entre la obtención de suficiente señal y una resolución adecuada. La confirmación de este punto, así como la resolución se determinaron experimentalmente.

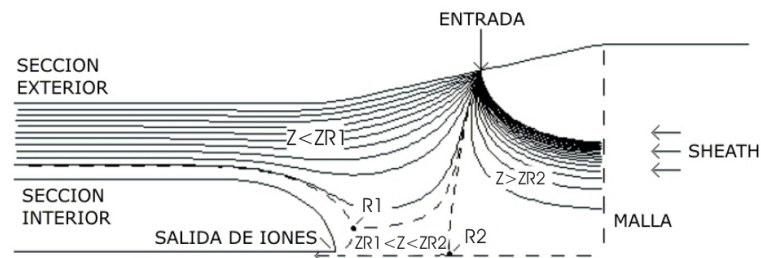


Figura 4.3: Trayectoria de los iones en función de su movilidad eléctrica. Sólo aquellos dentro de un rango de movilidades, $Z_{R2} < Z^* < Z_{R1}$, serán extraídos por el agujero de salida.

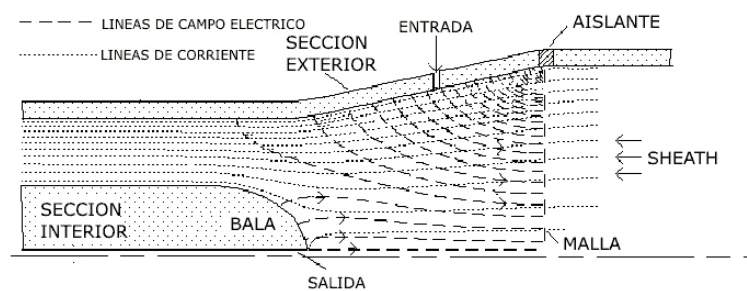


Figura 4.4: Campo eléctrico y campo fluido en el DMA isotencial. Nótese que el campo eléctrico apunta hacia el exterior del agujero de salida de aerosol monodisperso.

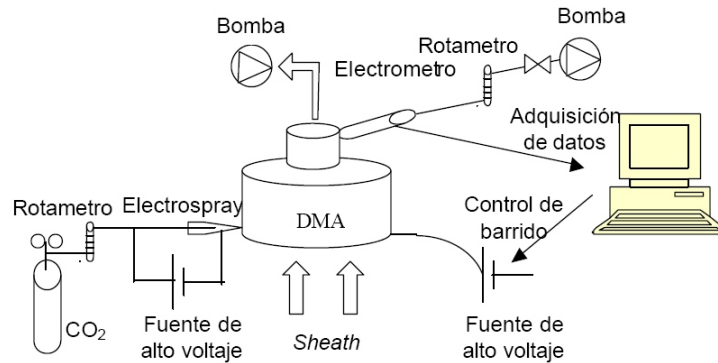


Figura 4.5: Esquema del banco experimental de calibración.

4.3 Evaluación experimental

En la Figura 4.5 se puede ver el esquema del banco experimental usado en la calibración del DMA. El gas de arrastre pasa a través de un filtro de coche sobre el que se sienta el DMA. Una corriente de CO_2 pasa a través de una cámara de electrospray (ES), donde se están generando iones [Fenn *et al.* (1989)] a partir de una disolución de 2 mM de bromuro de tetraheptilamonio (THAB) en isopropanol. Este caudal de entrada de aerosol se controla con un rotámetro aguas arriba de la cámara de ES. El flujo de exceso (y por tanto de *sheath* también) se consigue extraer succionando con una bomba de aspiradora industrial, pasando al aire a través del filtro de coche y de la rejilla metálica. Este caudal se controla por medio de un variador de potencia. Se usó ocasionalmente un medidor de caudal tipo Venturi (PFS, modelo HVT-FV) junto con un manómetro de capacitancia (0-10 torr;MKS, modelo 220CD). El caudal de extracción de aerosol se extrae con una segunda bomba y es monitorizado con otro rotámetro. En la línea entre la salida de aerosol y el rotámetro se encuentra situado un electrómetro externo que detecta los iones cuando estos impactan en él.

El voltaje sobre la malla metálica fue barrido linealmente a un caudal de *sheath* (Q_s) fijo y grabado junto a la corriente el electrómetro por un sistema de adquisición de datos.

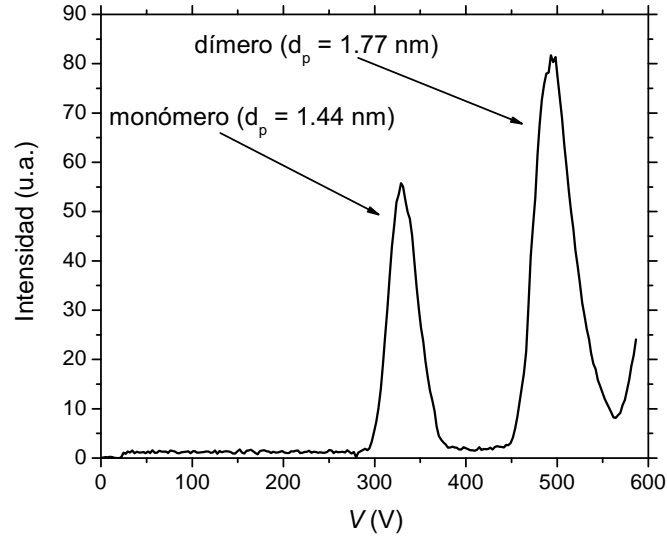


Figura 4.6: Espectro de movilidad tomado con el DMA isopotencial a partir de un electrospray de bromuro de tetraheptilamonio, mostrando claramente los picos correspondientes al monómero y al dímero.

4.3.1 Determinación de las condiciones óptimas de operación

4.3.1.1 Efecto del caudal de extracción de aerosol

La primera confirmación de la validez del instrumento se hizo operando a $Q_s = 180$ l/min, con unos caudales de entrada y salida de aerosol iguales ($q_o = q_i = 5$ l/min). El espectro típico de movilidad tomado con el DMA se muestra en la Figura 4.6. Aparecen claramente dos picos, el primero corresponde al monómero ($A+$), y el segundo al dímero ($A + (AB)$). Sus correspondientes movilidades eléctricas según [Gamero-Castaño y Fernández de laMora \(2000\)](#) son: $Z_p = 0.96$ cm²/Vs (diámetro equivalente de movilidad $d_p = 1.44$ nm) para el monómero, y $Z_p = 0.67$ cm²/Vs (diámetro equivalente de movilidad $d_p = 1.77$ nm) para el dímero. El estudio de resolución que se desarrolla de aquí en adelante, se basa en el pico del monómero. El método de calibración de nano-DMA's usando iones a partir de una fuente de electrospray ha resultado ser el único modo válido, demostrado para tamaños por debajo de los 5 nm de diámetro

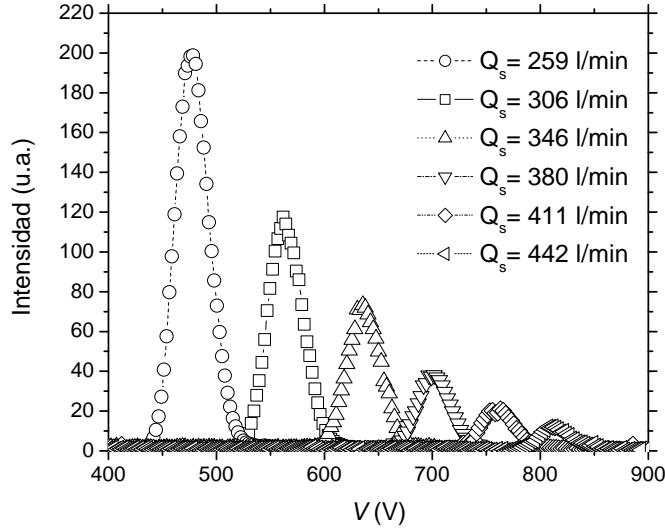


Figura 4.7: Efecto del aumento del caudal de *sheath* a unos caudales de aerosol fijos ($q_o = q_i = 7$ l/min). Nótese la drástica reducción de la señal en la proximidad de 440 l/min.

[ver discusión en [deJuan y Fernández de laMora \(1998\)](#)].

Como se ha explicado anteriormente en la sección 2.4.3, la difusión Browniana limita drásticamente la resolución, y un modo de minimizar este efecto consiste en operar a altos Re , manteniendo el flujo laminar. Esta tendencia se observa en la Figura 4.7, donde se representa el pico del monómero a $q_o = q_i = 7$ l/min y se aumenta paulatinamente el caudal. Se puede ver cómo se reduce la anchura relativa del pico, así como una disminución substancial de su altura. Esto se explica por el hecho de que disminuye la relación $q_o/Q_s = P_o$, llegando a un valor relativamente pequeño de 1.6% al caudal más alto mostrado. Este valor ha de estar cerca del valor umbral discutido anteriormente.

La existencia de este valor umbral fue determinada cuantitativamente operando a un valor fijo y relativamente pequeño de $P_i = 0.6\%$, midiendo la altura del pico en función de q_o , a distintos Q_s . El resultado se muestra en la Figura 4.8, donde se representa la intensidad del pico, normalizada en función de P_o . Las curvas tienden a cero al

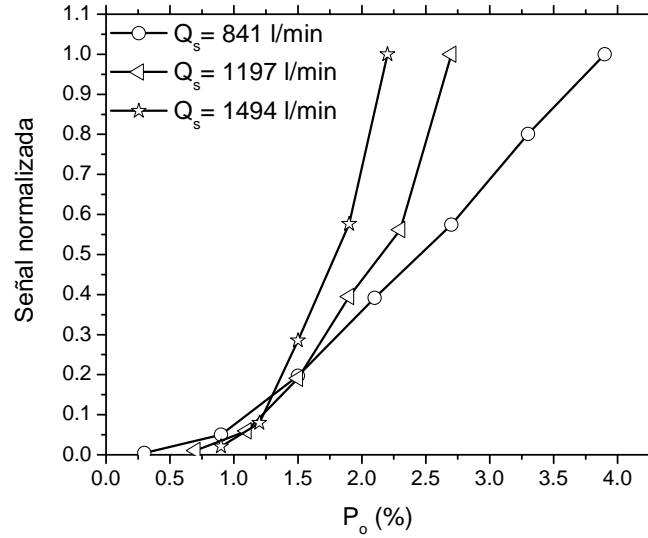


Figura 4.8: Determinación del valor umbral de P_o entorno a 0.5-1%, en buen acuerdo con las predicciones numéricas de LyDLM.

aproximarse P_o a 0.5-1%. Este valor umbral concuerda con el dado por LyDLM. A la vista de estos resultados, el DMA fue operado a $P_o = 2\%$, un valor que da suficiente señal y a la vez, está cerca del valor umbral que permite obtener una buena resolución.

4.3.1.2 Efecto del caudal de entrada de aerosol

Una vez determinado el valor crítico de P_o , se exploró el papel que desempeña P_i , haciendo uso del pico del monómero. Se varió sistemáticamente q_i , a un valor de P_o fijo. Los espectros correspondientes se recogen en la Figura 4.9, para valores de $Q_s = 153$ l/min y $P_o = 2.6\%$, presentando un máximo de transmisión para valores de q_i entre 3 y 3.5 l/min ($P_i \sim 2 - 2.3\%$) y decreciendo la señal al aumentar q_i . Puesto que aumentar el caudal de entrada de aerosol implica aumentar el número de iones que entran en el instrumento desde la fuente de electrospray, es de esperar que la señal aumentase proporcionalmente. Se encontró que este valor de q_i que maximiza la señal,

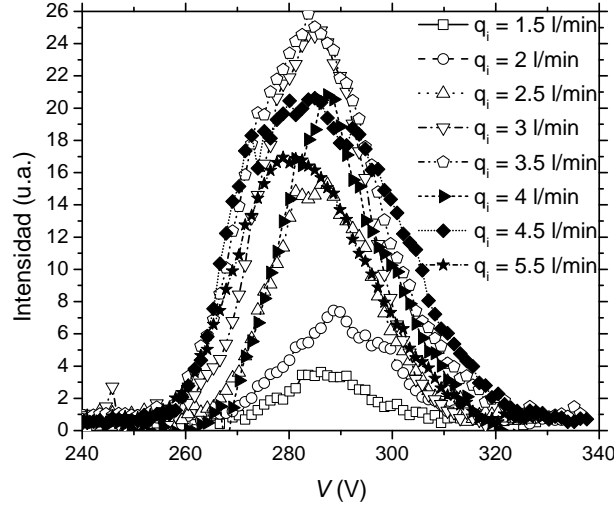


Figura 4.9: Espectro de movilidad del monómero para $Q_s = 153$ l/min y $P_o = 2.6\%$ en función del caudal de entrada de aerosol, q_i . Nótese el máximo a q_i entre 3 y 3.5 l/min

es independiente de q_o y además disminuye al aumentar el caudal de *sheath*.

4.3.1.3 Resolución

Como en todos los DMAs, en este instrumento, se ha de llegar a un compromiso entre transmisión y resolución. Además, este DMA tiene otra limitación: el caudal de extracción de aerosol monodisperso ha de estar por encima de un valor umbral (P_T) para vencer al campo eléctrico dirigido hacia el exterior del agujero de muestreo. De esta forma, se llega a la conclusión de que este instrumento ha de ser operado en condiciones “asimétricas” con $P_o > P_i$. En este sentido, se encontró un compromiso razonable entre transmisión y resolución operando a unas relaciones de flujo asimétricas de $P_o = 2\%$ y $P_i = 0.6\%$. Nótese que este valor de P_o es más del doble que el valor P_T encontrado en la figura 4.8, sacrificando así resolución por transmisión. La figura 4.10 muestra los espectros de movilidad obtenidos para el pico del monómero al variar Q_s , en las condiciones asimétricas descritas anteriormente. La figura incluye el número de Re para el DMA, basado en el radio medio que define la región de análisis ($r^* = 42$

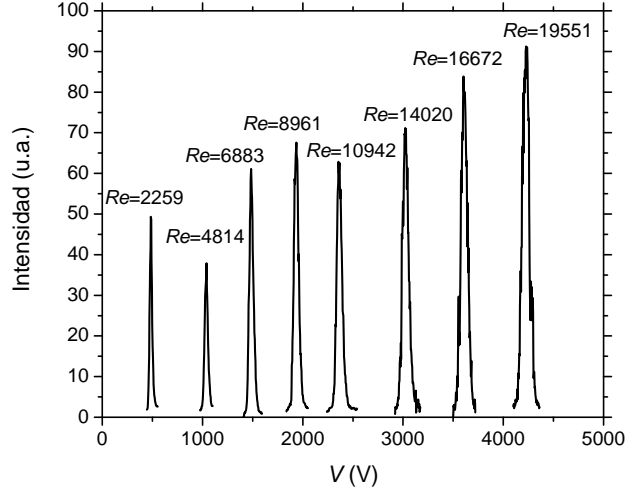


Figura 4.10: Espectros de movilidad obtenidos para el pico del monómero al variar Q_s (en la figura como número de Reynolds, Re) para $P_o = 2\%$ y $P_i = 0.6\%$

mm) entre la entrada y la garganta:

$$Re = \frac{Q_s}{\pi V \tau^{*}} \quad (4.1)$$

A partir de estos datos extraemos la inversa de la resolución, es decir, el $FWHH$ relativo, que se representa en la Figura 4.11, en función del voltaje aplicado al DMA. Se obtiene así un $FWHH$ de hasta un 2%. Nótese que la tendencia es a seguir disminuyendo al aumentar el caudal. Esto indica que la resolución no está limitada por imperfecciones geométricas o por inestabilidades en el flujo, sino por el caudal máximo que se puede alcanzar con nuestra capacidad de bombeo. Además, al ser la sección de clasificación es relativamente ancha, se alcanzn Re varias veces menores que los obtenidos en otros estudios con DMAs de alta resolución. El uso de configuraciones más pequeñas posibilitaría alcanzar Re mayores y por tanto, resoluciones potencialmente mayores.

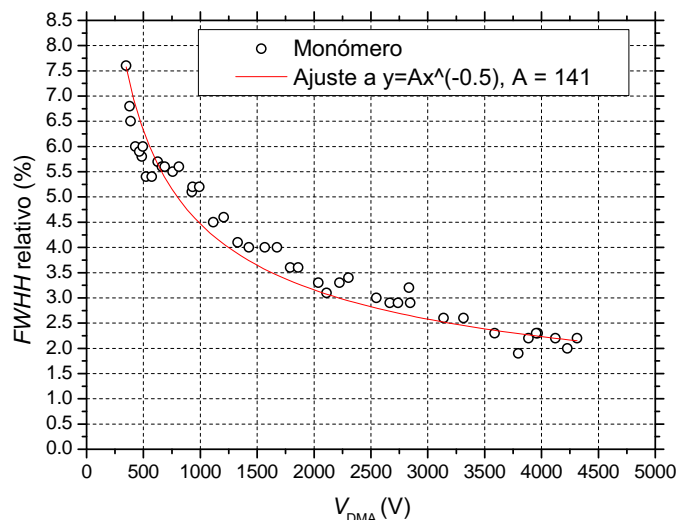


Figura 4.11: FWHH relativo del pico correspondiente a la especie del monómero de THAB vs. la diferencia de potencial entre el cuerpo del DMA y la malla metálica.

4.4 Discusión

Durante la evaluación experimental de este primer prototipo de DMA isopotencial se han confirmado cualitativamente las expectativas discutidas por [Labowsky y Fernández de laMora \(2005\)](#). A continuación, se resumen y discuten los resultados más importantes.

4.4.1 Señal máxima

El primer resultado llamativo es la existencia de un valor óptimo de caudal de entrada de aerosol, que maximiza la transmisión. A pesar de que cabría esperar que la señal aumentase al introducir más iones en el sistema, este resultado paradójico se puede explicar por la configuración del sistema de entrada de aerosol al DMA. La cámara de electrospray está conectada al DMA a través de un tubo de cobre de 1/4 de pulgada. Este tubo está conectado a su vez, a través de un agujero de $\sim 0.1''$ de diámetro, a una cámara anular que distribuye los iones a través de la ranura de entrada del DMA. El

máximo de señal que se observa en la Figura 4.9 se produce a un caudal ligeramente inferior al que se esperaría la transición a la turbulencia. La turbulencia da lugar a un incremento de las pérdidas a la entrada. Podemos anticipar por tanto, que si usásemos tubos/agujeros más grandes cabría esperar un desplazamiento de este máximo.

4.4.2 Requerimientos de voltaje para alta resolución

Puesto que en los cálculos numéricos de LyDLM no se tuvo en cuenta la difusión, no existían predicciones del ensanchamiento Browniano del $FWHH$. El valor de $FWHH$ obtenido numéricamente para un caso comparable al experimental, fue aproximadamente 1.2%, frente al 2% experimental. A altos números de Reynolds, la región cercana a los puntos de remanso, donde la teoría de altos números de Peclet es inválida, es relativamente pequeña, de modo que uno esperaría una disminución del $FWHH$ proporcional al $Pe^{-1/2}$, lo que implica $V^{-1/2}$, independientemente de D_p o Z_p . Esto es lo que se observa aproximadamente en el ajuste de la Figura 4.11. De esta forma se puede estimar la resolución de este instrumento en función del voltaje aplicado como $Res = 1/1.41V^{-1/2}$. Resulta ilustrativo comparar este valor con el correspondiente a un DMA cilíndrico [Fernández de laMora (2003)]:

$$FWHH^2 = 16 \ln 2 \left[1 + (\Lambda/L)^2 \right] (kT/Ve) \quad (4.2)$$

donde Λ es la distancia entre electrodos, L la distancia axial entre las ranuras de entrada y salida, T la temperatura absoluta del gas, e la carga de la partícula y V el voltaje de clasificación. Siempre y cuando L/Λ sea moderadamente grande, el factor numérico que da el producto $FWHH V^{1/2}$ es básicamente independiente de la geometría, obteniendo así a temperatura ambiente:

$$FWHH = 0.526/V^{1/2} \quad (4.3)$$

En los casos en los que la difusión limita el ancho de la función de transferencia, la penalización es de ~ 6.9 en el voltaje requerido para alcanzar una resolución dada. No obstante, en la práctica, ningún DMA alcanza la resolución ideal. Por ejemplo, en el caso del DMA *Río Arriba*¹, con el que se ha logrado una resolución récord de

¹Ver Capítulo 5.

106, se alcanza un $FWHH = 2\%$ a 1.8 kV [Martínez-Lozano y Fernández de laMora (2006)], frente a 4.2 kV del isotencial. Reduciendo así la penalización a un valor de 2.3; lo cual puede compensar en muchos casos a cambio de reducir las pérdidas electroforéticas a la salida.

4.4.3 Relación de áreas

Una de las sorpresas de este DMA ha sido descubrir la posibilidad de alcanzar altas resoluciones a pesar de contar con una trompeta de laminarización prácticamente simbólica. La relación de áreas entre la malla y la sección de extracción de aerosol monodisperso es de 1.27. En contraste con la relación de 25 que tienen los DMAs predecesores, que alcanzaron valores de $FWHH$ de 2% para iones de 1-2 nm. Aunque la relación de áreas es sustancialmente menor en un factor de ~ 5 , como en el caso del DMA tipo Viena [Winklmayr *et al.* (1991)], se ha encontrado una capacidad resolutive mejor que incluso en las versiones cortas de dicho DMA [Rossell-Llompart *et al.* (1996), deJuan y Fernández de laMora (1998), Rosser y Fernández de laMora (2005)]. Esto es destacable, ya que la trompeta grande de los modelos Herrmann y Eichler los convierte en instrumentos poco manejables y de construcción costosa. Existen dos razones: una mejor concentricidad debido a que se tornea a partir de una sola pieza, y la posibilidad de operar a caudales mayores (facilitado por un diseño que ofrece poca resistencia al flujo). Resulta sorprendente que estos dos aspectos favorables sean capaces de superar la penalización de resolución descrita anteriormente $(FWHH(Ve/kT)^{1/2})$.

4.4.4 Máximo diámetro de partícula analizable

En la serie de la Figura 4.10 se ha determinado la relación estrictamente lineal que existe entre el caudal de *sheath* y el voltaje de clasificación para una movilidad eléctrica dada. Así, el valor experimental de la constante del instrumento es:

$$cte = Z_p V / Q_s = 10.58 m^{-1} \quad (4.4)$$

Por lo tanto, tomando el menor caudal posible de operación (digamos 25 l/min) y el voltaje máximo de 4.2 kV, la menor movilidad analizable por el instrumento es



Figura 4.12: Fotografía del DMA isopotencial #2 (920 g de peso, 114 mm de largo y 102 de ancho).

$Z_p = 1.05 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, al que le corresponde un diámetro de movilidad de 14 nm. Por lo tanto el DMA es, en principio, adecuado para medir nano-partículas en el rango de 1-14 nm.

4.5 Mejoras en el diseño de un DMA isopotencial

4.5.1 Estudio experimental

A la vista del éxito obtenido en términos de capacidad resolutive ($FWHH = 2\%$ para iones de 1.44 nm) de este primer prototipo (#1), el Dr. Labowsky propuso un nuevo prototipo miniaturizado de nano-DMA isopotencial (#2) con el fin de alcanzar mayores números de Reynolds a un caudal dado de *sheath*. Esto permitiría, en principio, alcanzar una mayor resolución, a la vez que se convertiría en un instrumento portátil (920 g de peso, 114 mm de largo y 102 de ancho). En la Figura 4.12 se puede ver una fotografía del instrumento #2. Con el fin de compararlo con el primer prototipo, se siguió el mismo protocolo de calibración, utilizando el monómero de THAB como

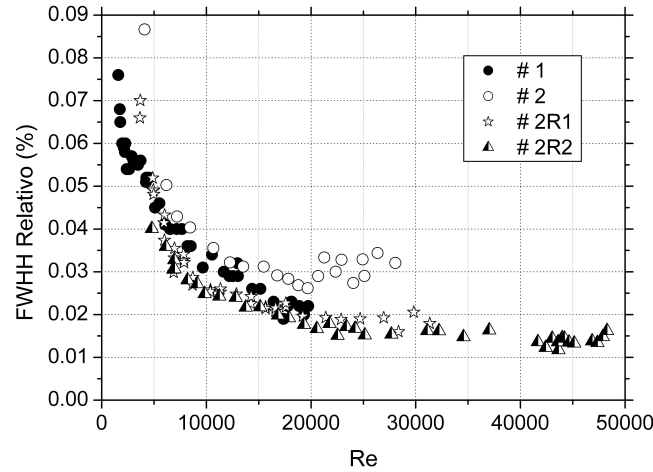


Figura 4.13: Comparación del $FWHH$ para el pico del monómero de tetraheptilamónio en función del número de Reynolds para cuatro nano-DMA isopotenciales.

estándar. La relación de caudales usados en los experimentos para este nuevo diseño fue de $P_o \sim 1.5\%$ y $P_i \sim 0.5\%$.

La figura 4.13 compara el $FWHH$ frente al Re (basado en el radio medio de la sección convergente de análisis) para varios instrumentos isopotenciales estudiados en esta evaluación. Como se ve, a pesar de que el DMA #2 alcanza Re mayores, su respuesta es peor que en el caso del #1. El ensanchamiento del pico se hace drástico a partir de $Re > 20,000$. Este problema se atribuye a la turbulencia a pequeña escala que se genera aguas arriba en la malla metálica. Nótese que para un mismo valor de Re , la velocidad es mayor que para el instrumento #1. Además, la rejilla está separada de la ranura de entrada de iones una distancia sustancialmente menor ($D = 6.9$ mm) que en el DMA #1.

Los hilos de la malla generan turbulencia, cuyo decaimiento aguas abajo con la coordenada x [como $(x/d)^{-5/7}$, según Oshinowo y Kuhn (2000)], parece ser incompleto en la corta distancia disponible.

El diseño fue modificado (DMA #2R1) con el fin de obtener una mayor sección en la malla. La relación malla/garganta se aumentó de 1.71 en #2 a 2.06 en #2R1, así como

Instrumento #	Distancia malla– entrada de aerosol (cm)	Relación de áreas malla/garganta	Ángulo de la trompeta
1	2.17	1.86	17
2	0.69	1.71	17
2R1	0.927	2.06	17-30
2R2	0.927	2.58	35

Tabla 4.1: Dimensiones características de los cuatro instrumentos isopotenciales estudiados.

la distancia entre la malla y la ranura de entrada, que pasó a ser de $D = 9.3$ mm.

Como se ve en la figura 4.13, la resolución alcanzada es mejor que para el instrumento #1, con un $FWHH = 1.9\%$ ($Res = 53$). Sin embargo, en el rango de Re 20,000-30,000 la resolución no continúa mejorando.

Se implementó una tercera modificación (DMA #2R2). Se aumentó el ángulo de convergencia de la sección de clasificación y la relación de áreas malla/garganta a 2.58.

Puesto que el número máximo de Re en los instrumentos #2 y #2R1 no estaba limitado por el caudal, sino por el voltaje máximo que se podía alcanzar sin que se produjera un arco, el aislamiento eléctrico entre el cuerpo y la malla también se mejoró para poder alcanzar hasta 10 kV.

Como resultado de estas modificaciones, el DMA llegó a operar a $Re \sim 47,000$ con un $FWHH = 1.3\%$ ($Res \sim 77$).

Por otro lado, la constante experimental obtenida para este instrumento es de $cte = 26.8 \text{ m}^{-1}$. En caso de ser operado al menor caudal que suministra nuestra bomba de manera estable ($\sim 20 \text{ l/min}$), el máximo diámetro analizable por este nano-DMA sería de $\sim 16 \text{ nm}$.

En la Tabla 4.1 se resumen las dimensiones características de los cuatro DMAs isopotenciales estudiados.

4.5.2 Estudio numérico

A la vista de los prometedores resultados de este segundo prototipo y puesto que el modelo originalmente usado por LyDLM no incluye la difusión, se desarrolló un modelo numérico más sofisticado para proponer futuros diseños de DMAs isopotenciales con resoluciones cercanas a 100. Sin embargo, antes de entrar en este punto, ilustraremos el problema de las deposiciones electroforéticas, que afecta a los diseños tradicionales y que ha motivado la propuesta de instrumentos isopotenciales.

4.5.2.1 Ejemplo de deposición electroforética de iones en un aislante

Para este estudio numérico se ha utilizado el código comercial FEMLAB. Una herramienta numérica comercial capaz de resolver sistemas de ecuaciones diferenciales por el método de elementos finitos.

Un caso típico de pérdidas electroforéticas en un DMA tradicional, es el que se da en la línea de salida de aerosol monodisperso. Suele ser un tubo (generalmente de 1/4 de pulgada) al que hay que acoplarle un aislante eléctrico para que aguas abajo, las partículas puedan ser detectadas, por ejemplo, con un CNC, que está a tierra. Para ilustrar el problema de las pérdidas electroforéticas a la salida de un DMA tradicional se ha modelado un tubo de 1/4 de pulgada y 3 cm de largo (2D axi-simétrico). La primera mitad del tubo está a un potencial dado, seguido de un tramo aislante. La malla computacional consta de unos 15,000 elementos triangulares.

Como en el caso del DMA de Rosser (Capítulo 3), se han resuelto las siguientes ecuaciones, que describen el campo fluido y el campo eléctrico:

1. Continuidad (ecuación (3.1)) y Navier-Stokes (ecuación (3.2)) para el campo fluido. El caudal típico de muestreo de un CNC es de hasta 1.5 l/min. Para un tubo de 1/4", esto nos da un número de Reynolds de ~ 330 . Por lo tanto se usa el modelo laminar e incompresible.

Como condición de contorno a la entrada, se impuso un perfil desarrollado (Hagen-Poiseuille)

$$\vec{u} = \left(0, v_{max} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \right)$$

donde v_{max} es la velocidad máxima en la dirección axial y R el radio del tubo. A la salida la condición de contorno es

$$t \cdot \vec{u} = 0, \quad p = 0$$

donde t es el vector tangencial y p la presión. En la pared la velocidad es nula y en el eje de simetría la velocidad normal también es cero.

2. Laplace para el campo eléctrico (ecuación (3.3)). Se impuso un potencial fijo en la pared metálica y un potencial nulo en el aislante.

En la Figura 4.14 vemos el perfil del flujo (flechas) a lo largo de la sección del tubo para un caudal de aire de 2 l/min que entra desde abajo, según la figura. La superficie representa el campo eléctrico. El tubo metálico está a 1kV y el segundo tramo es el aislante eléctrico. En la Figura 4.15 se representan las líneas de corriente de los iones, definidas por las componentes de velocidad:

$$u_{p-z} = u_z + Z_p \frac{dV}{dz} \quad \text{y} \quad u_{p-r} = u_r + Z_p \frac{dV}{dr} \quad (4.5)$$

donde u_z y u_r son las componentes axial y radial del vector velocidad (\vec{u}) del fluido y $Z_p \frac{dV}{dz}$ y $Z_p \frac{dV}{dr}$ las componentes axial y radial de la velocidad eléctrica. Para este caso, la movilidad eléctrica es $Z_p = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, similar a la del monómero del THAB usado como estándar de movilidad en los experimentos de calibración.

Se puede apreciar cómo las líneas de corriente, en la zona de unión entre el metal y el aislante, se dirigen hacia el aislante. Al precipitarse en el aislante, generan campos eléctricos locales que tenderán a depositar los iones que viajan aguas arriba.

4.5.2.2 Modelización del DMA Isopotencial #2R2

Para validar esta herramienta numérica se han llevado a cabo simulaciones de procesos equivalentes a los experimentos de calibración con el monómero de THAB. Es decir,

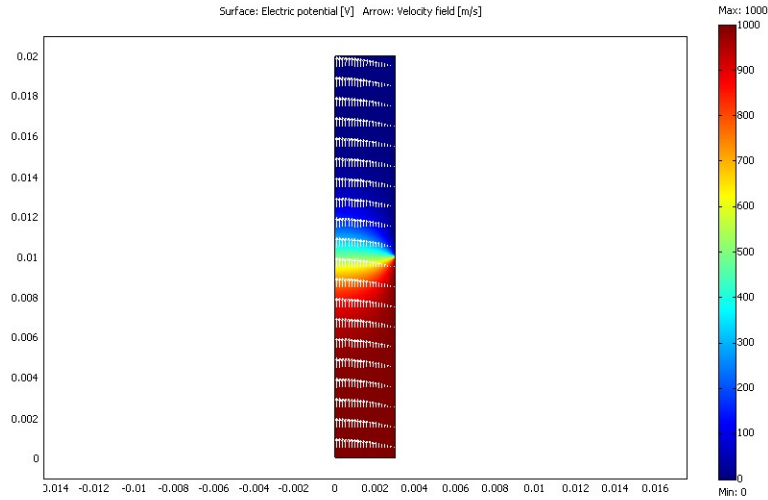


Figura 4.14: Superficie del campo eléctrico (color) y perfil del flujo (flechas). El tubo metálico (mitad inferior) está a un potencial de 1kV, la mitad superior es el aislante eléctrico. El flujo corresponde a un caudal de 2 l/min con un perfil a la entrada de Hagen-Poiseuille.

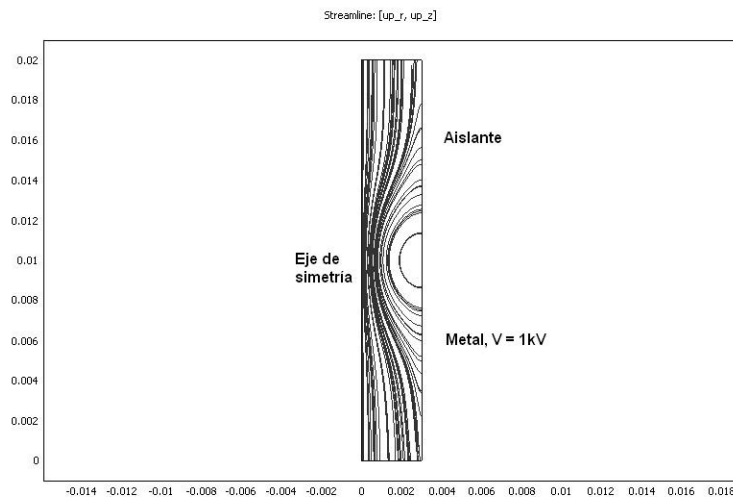


Figura 4.15: Líneas de corriente correspondientes a un flujo de iones de movilidad $Z_p = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pasando de un tubo metálico a 1kV a un aislante con un caudal de 2 l/min.

el cálculo de la función de transferencia, y por tanto, la resolución para una especie monodispersa a distintos números de Reynolds.

Para ello se ha resuelto un sistema de tres ecuaciones diferenciales acopladas, que describen el problema:

1. **Campo eléctrico.** Ecuación de Laplace.

Con condiciones de contorno de un potencial fijo en la malla y el resto del cuerpo a un potencial cero (condición del tipo Dirichlet).

2. **Campo fluido.** Ecuación de Laplace.

Para el caso de flujos no viscosos la teoría potencial es una aproximación muy utilizada por su sencillez de resolución [Batchelor (1967); White (1979)]. En nuestro caso, la región de análisis del DMA es relativamente corta y además es convergente, de modo que la capa límite se mantiene delgada y la teoría potencial es una buena aproximación. Si despreciamos (1) los efectos viscosos, (2) los gradientes de entropía, (3) la estratificación y (4) los efectos no inerciales, el flujo es irrotacional, con lo cual:

$$\vec{u} = \nabla \Phi \quad (4.6)$$

donde la función escalar Φ es el potencial de velocidades. De esta forma la ecuación de continuidad queda como:

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (4.7)$$

Resolviendo la ecuación (4.7) obtenemos el campo de velocidades del fluido.

Las condiciones de contorno para el flujo son:

- Velocidades conocidas a las entradas de *sheath* y aerosol, y a la salida de aerosol monodisperso. Condición de Neumann.
- No hay velocidad normal a las superficies sólidas. Condición de Neumann.
- Por el salida del exceso sale el resto del flujo para conservar la masa. Condición de Dirichlet.

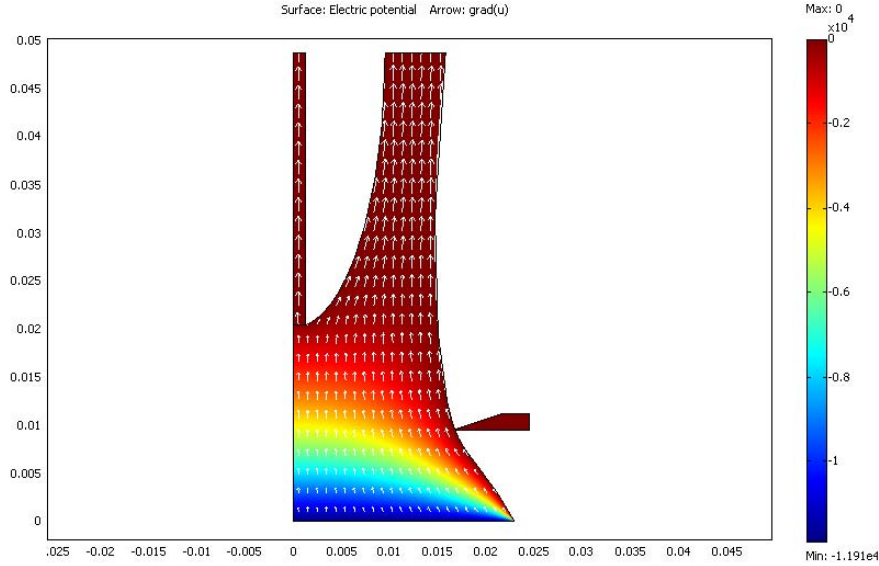


Figura 4.16: Campo eléctrico (superficie) y campo fluido (flechas) para el DMA isopotencial 2R2.

En la Figura 4.16 se representa el campo fluido (flechas) y el campo eléctrico (superficie) para unos caudales de $Q_s = 2,600$ l/min, $q_i = 15.6$ l/min ($P_i = 0.6\%$), $q_o = 26$ l/min ($P_o = 1\%$) y un voltaje en la malla de $V = -11,910$ V.

3. Transporte de los iones. Ecuación de convección-difusión.

Para calcular la dinámica de los iones teniendo en cuenta el movimiento Browniano se ha resuelto la ecuación de convección-difusión. Esta ecuación describe los cambios de concentración de iones a lo largo de la sección de clasificación.

$$\nabla \cdot (D_p \nabla c) = \vec{u}_p \cdot \nabla c \quad (4.8)$$

donde \vec{u}_p es la componente convectiva de los iones, combinación del campo fluido y el campo eléctrico, D_p el coeficiente de difusión y c la concentración de iones.

Las condiciones de contorno son:

- Concentración fija en la cámara de entrada: $c_0 = 1$
- Flujo convectivo en las salidas : $\vec{u}_p \cdot \nabla c = 0$

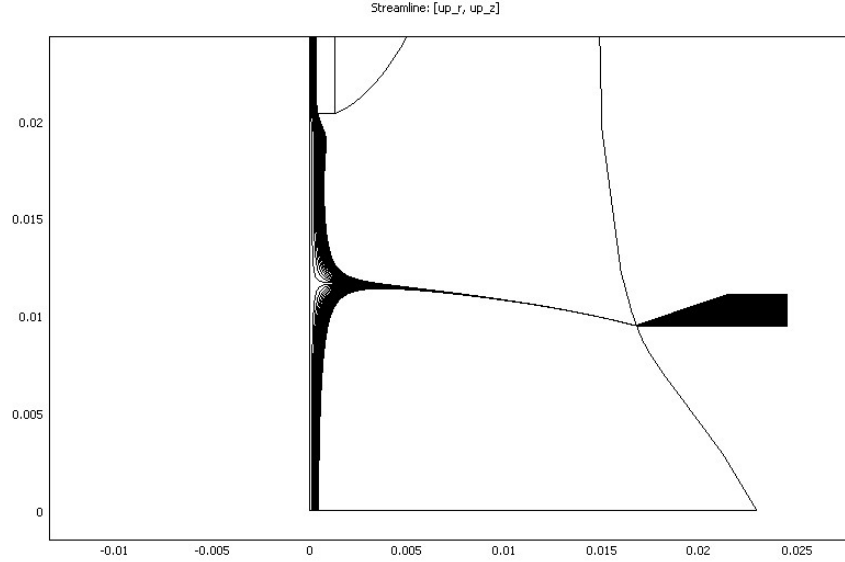


Figura 4.17: Líneas de corriente de los iones de movilidad $Z = 0.96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Nótese el punto de remanso en el eje de simetría.

- Condición de “aislamiento” en las paredes : $\vec{u}_p \cdot \nabla c + c\vec{u}_p = 0$

En la Figura 4.17 se representan las líneas de corriente de los iones de movilidad $Z = 0.96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bajo las condiciones de operación de la Figura 4.16. Se puede apreciar uno de los dos puntos de remanso característicos de este diseño en el eje de simetría (sección 4.1). El otro, en la punta de la bala, no se aprecia bajo estas condiciones de operación. Para unas condiciones dadas de caudal y voltaje en la malla, podemos integrar numéricamente el flujo de concentración que atraviesa el subdominio correspondiente al agujero de salida. Representando este valor en función del voltaje aplicado a la malla, obtenemos las correspondientes funciones de transferencia.

En la Figura 4.18 se representan las funciones de transferencia obtenidas a distintos números de Reynolds para una especie de movilidad eléctrica $Z_p = 0.96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Los valores numéricos están ajustados a Gaussianas. Para cada una de las funciones de transferencia obtenemos su $FWHH$ y lo comparamos con los datos experimentales obtenidos del instrumento #2R2 (Figura 4.13). El acuerdo entre los valores numéricos

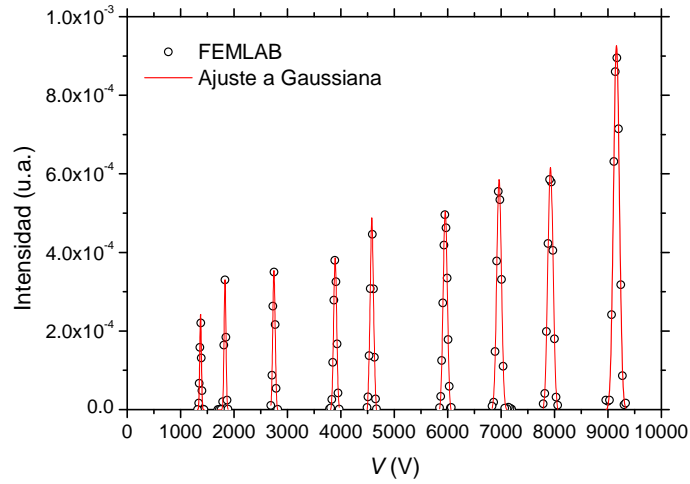


Figura 4.18: Funciones de transferencia obtenidas numéricamente para una especie de movilidad eléctrica $Z_p = 0.96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en el DMA isopotencial #2R2.

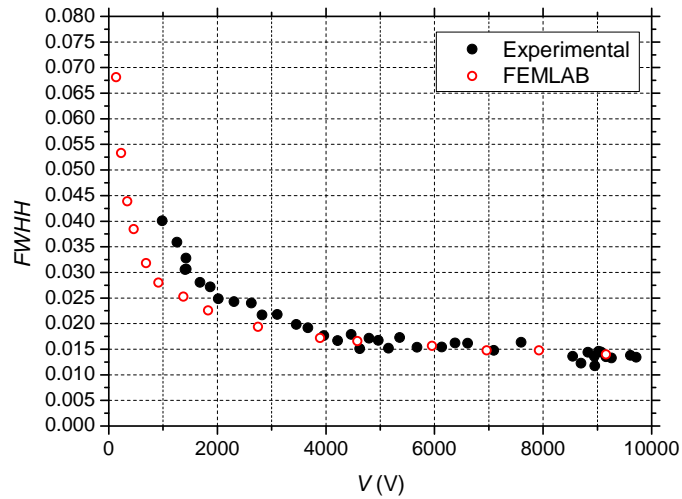


Figura 4.19: Comparación del $FWHH$ vs. V entre los resultados experimentales y numéricos. Por debajo de 3kV el acuerdo es razonablemente bueno, mientras que por encima es óptimo.

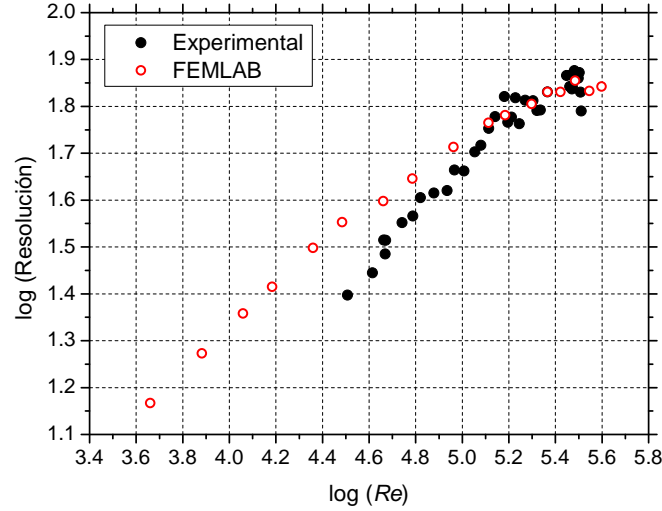


Figura 4.20: Datos de la Figura 4.19 adimensionalizados en la forma $\lg(Res)$ vs. $\lg(Re)$. La resolución depende de $Re^{1/2}$. La resolución aumenta hasta que se alcanza un *plateau* en resolución fijado por las características del instrumento.

es relativamente bueno a bajos Re , donde el valor del ancho de los picos es mayor experimentalmente que numéricamente. A altos Re el acuerdo es razonablemente bueno. Llegando a predecir el valor mínimo de $FWHH = 1.3\%$ a un voltaje máximo de clasificación de ~ 9.1 kV.

En la Figura 4.20 se muestran los datos de la Figura 4.19 adimensionalmente (logaritmo de la resolución en función del logaritmo del número de Reynolds). De esta manera, se ilustra claramente el hecho de que la curva numérica tiene dos regiones bien diferenciadas. La resolución está limitada por la difusión y la pendiente es de 0.5, tal y como predice la teoría (ecuación (4.2)). A altos Re la resolución tiende a una constante y está limitada por las características propias del instrumento: ancho finito de la ranura de entrada y caudales finitos de aerosol. Este hecho se confirma experimentalmente, ya que la resolución no mejora sustancialmente a $Re > 35,000$. Los últimos dos puntos de la serie, en los que decae drásticamente la resolución, parecen indicar que se ha producido transición a la turbulencia.

4.6 Conclusiones

Con el primer prototipo (#1) de DMA isopotencial, básicamente se han validado experimentalmente las predicciones teóricas de [Labowsky y Fernández de laMora \(2005\)](#), incluida la existencia de un caudal umbral de muestreo de aerosol. Igualmente, se ha alcanzado una resolución de 50 para iones de ~ 1.4 nm.

A la vista de los buenos resultados obtenidos con el primer prototipo, se diseñó y construyó un segundo prototipo miniaturizado (#2). Tras optimizarlo fluido-dinámicamente se aumentó la resolución hasta 77.

Paralelamente a la evaluación experimental, se ha desarrollado un modelo numérico para predecir la resolución del instrumento, incluyendo la difusión Browniana. El acuerdo con los datos experimentales es razonablemente satisfactorio. A la vista de la precisión de la herramienta numérica, actualmente se están estudiando distintas configuraciones para alcanzar resoluciones cercanas a 100. En concreto, se está analizando el impacto que tienen el ancho de la ranura de entrada y el caudal de entrada de aerosol sobre la resolución .

En resumen, se ha desarrollado un DMA de alta resolución, sin pérdidas electroforéticas, de fácil construcción, portátil y que permite una gran precisión mecánica. Esto lo hace ideal para operar en tándem en el análisis secuencial de iones.

Capítulo 5

DMA *Río Arriba*

5.1 Introducción

La mejor resolución alcanzada hasta la fecha en DMAs para iones de movilidad de hasta $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ha sido de ~ 70 [Herrmann *et al.* (2000)]. Este rendimiento es más que suficiente para la mayoría de los estudios en los que se utiliza un DMA con el fin de aislar especies de interés para analizarlas posteriormente. Sin embargo, esto no es suficiente para las aplicaciones analíticas en las que haya que separar mezclas complejas, tal y como se ha descrito en detalle en el Capítulo 1.

En la secciones 2.4.2 y 2.4.3 se ha discutido que existen dos estrategias para minimizar el efecto de la difusión en los DMAs tradicionales: (a) optimizar la geometría de la región de clasificación, de modo que la longitud L sea aproximadamente igual a la distancia entre electrodos [Rossell-Llompart *et al.* (1996)], y (b) operar a números de Reynolds tan altos como sea posible, manteniendo la laminaridad del flujo [Tammet (1970), Salm (2000)].

En los diseños en los que se han alcanzado mayores resoluciones, esta podría haber sido superior de no haber sido por la falta de concentricidad entre electrodos. La otra limitación que se ha encontrado en estos diseños es el máximo caudal alcanzable, ya que la velocidad del flujo en la región de análisis apenas llegó a los 100 m/s y

para doblar este valor y así alcanzar resoluciones por encima de 100 se requeriría una capacidad de bombeo inviable.

Por lo tanto, son tres los requerimientos que han de cumplir estos instrumentos:

1. Gran precisión en la concentricidad.
2. La caída de presión ha de ser lo menor posible para poder alcanzar números de Reynolds muy altos con una capacidad de bombeo limitada.
3. El acabado ha de ser de gran calidad (p.ej. pulido de paredes) para mantener la laminaridad del flujo.

Por ello, el Profesor Fernández de la Mora propuso el nano-DMA *Río Arriba* y fue diseñado mecánicamente y construido por la empresa RAMEM, S.A. (Madrid). Durante el transcurso de esta Tesis Doctoral se ha realizado la evaluación numérica y experimental, que se discute en profundidad en la siguiente sección.

5.2 Descripción

Este diseño recoge dos estrategias propuestas por [Fernández de laMora et al. \(2004\)](#) para reducir la caída de presión.

1. Para minimizar la resistencia al flujo que ejerce el soporte del electrodo interior, este está anclado aguas arriba de la sección de análisis, como se muestra en la Figura 5.1. La corriente de *sheath* entra lateralmente en una cámara, para atravesar posteriormente un filtro cilíndrico. Inmediatamente después, aguas abajo, pasa a través de una estructura rígida perforada que soporta el electrodo interior. Esta estructura es equivalente a la que se usa aguas arriba y aguas abajo de la sección de análisis en el DMA de [Knutson y Whitby \(1975b\)](#), o simplemente aguas abajo en el caso de los DMAs con electrodos interiores con forma de bala [[Winklmayr et al. \(1991\)](#)].
-

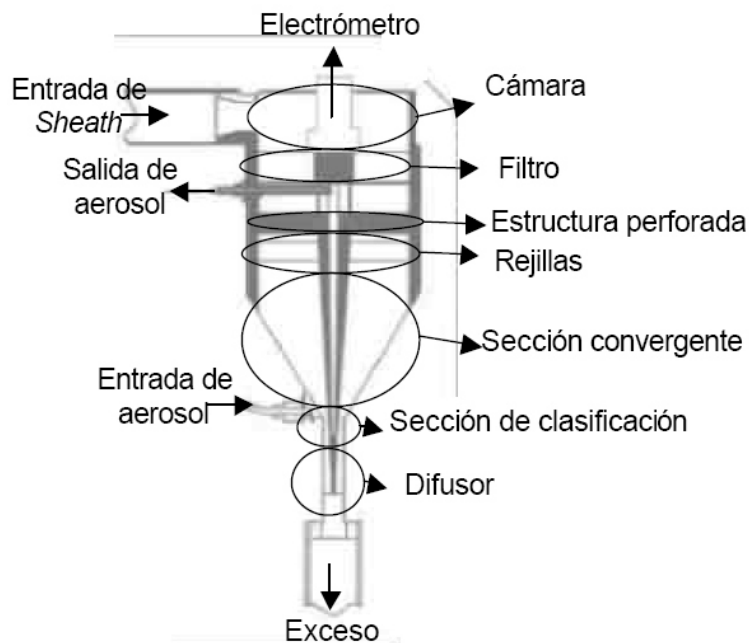


Figura 5.1: Esquema del nano-DMA Río Arriba (www.ioner.net)

Una de las ventajas de este diseño es que toda la caída de presión está asociada a la aceleración del flujo en la región de clasificación o garganta. La desventaja más obvia debida al hecho de anclar el electrodo aguas arriba, es la dificultad para lograr un buen centrado del mismo.

2. La segunda característica de este diseño para reducir de resistencia, consiste en un difusor localizado aguas abajo de la sección de clasificación. Gracias a la estructura de soporte aguas arriba, el difusor consta simplemente de una extensión de los electrodos, que se van abriendo ligeramente para aumentar paulatinamente la sección del flujo. Esto se hace de manera estrictamente axi-simétrica y sin ningún tipo de restricción para el flujo.

La única fuente de asimetría en el flujo proviene de la estructura que soporta la bala. No obstante, está perforada de forma simétrica para minimizar este efecto. La pieza que sobresale por encima del filtro en la cámara de entrada de gas, es un electrómetro conectado a un cable situado a lo largo del eje de simetría, que actúa como colector. Se alcanza un alto grado de laminarización y uniformidad en el flujo, gracias a todo

un sistema de rejillas localizadas aguas abajo de la estructura perforada. Posteriormente el flujo entra en una región convergente (trompeta) con una relación de áreas, $A_{entrada}/A_{garganta} = 84$, seguidamente atraviesa la región de clasificación, con un radio interior $r_1 = 4$ mm, $r_2 = 9$ mm y $L = 10$ mm.

El difusor original (#1) fue diseñado siguiendo el criterio estándar de semiángulo de divergencia de 3° , con el fin de evitar la separación del flujo. Puesto que este difusor no es rectangular ni circular, sino anular, la expansión se produce secuencialmente como indica la Figura 5.2. Primero se abre sólo el electrodo interior y posteriormente sólo el exterior. Así, el electrodo interior tiene un primer tramo recto aguas abajo de la ranura de salida, después empieza a converger hacia el eje de simetría con un ángulo de 3° , posteriormente vuelve a ser un tramo recto, para finalizar en forma de hemiesfera de radio 1.5 mm. El electrodo exterior es inicialmente recto y comienza a abrirse con un ángulo de 3° al final de la sección convergente del electrodo interior. Finalmente, se extiende hasta alcanzar una longitud de 57.5 mm, con un área final 2.2 veces el área de la garganta.

El estudio numérico de la caída y recuperación de presión, llevado a cabo por la Dra. Hontañón, indicó que la convergencia del electrodo interior y la divergencia del exterior simultáneamente no sólo era tolerable, sino beneficioso en términos de recuperación de presión. A la vista de estos resultados, se propuso un nuevo diseño de difusor (#2, Figura 5.2) para optimizar la recuperación de presión aguas abajo de la sección de clasificación, sin necesidad de cambiar el electrodo interior. En este diseño, el electrodo exterior comienza a abrirse con un ángulo de 3° a partir de la misma posición axial donde la bala se hace cónica, para extenderse cónicamente 145 mm. Finalmente, el área de la salida es 4.4 veces el de la garganta. Este diseño mejorado fue también construido por la empresa RAMEM, S.A.

5.3 Evaluación experimental

El banco experimental de calibración es equivalente al utilizado con el DMA Isopotencial ya descrito. La Figura 5.3 representa un esquema del mismo. El aerosol de

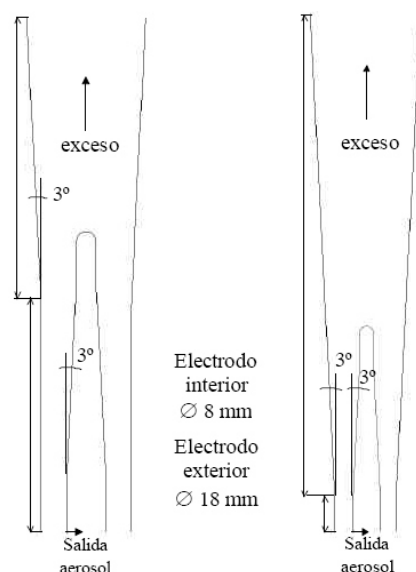


Figura 5.2: Esquema del difusor original (#1, izquierda) y el propuesto tras la modelización numérica (#2, derecha)

calibración es el ion tetraheptil amonio, producido por electrospray (ES) a partir de bromuro de tetraheptil amonio (THAB) en propanol. El caudal de aerosol es controlado por un rotámetro y el gas proviene de una botella de aire sintético. La entrada de gas de *sheath* está abierta a la atmósfera del laboratorio y su salida (exceso) está conectada a dos bombas de aspiradora (Ametek Lamb modelo CMOTCA132ABKO, cada una con un caudal nominal de $\sim 3,000$ l/min) conectadas en paralelo. El caudal de *sheath* es controlado mediante un regulador de potencia aplicado independientemente a cada una de las bombas. El caudal de extracción de aerosol se succiona con otra bomba de menor tamaño y el caudal es controlado con un segundo rotámetro. A unos caudales fijos de *sheath* y aerosol, se barre un voltaje positivo sobre el electrodo exterior, mientras que el interior está a tierra. La corriente recibida del electrómetro se recoge en un ordenador en función del voltaje, para obtener así el espectro de movilidad.

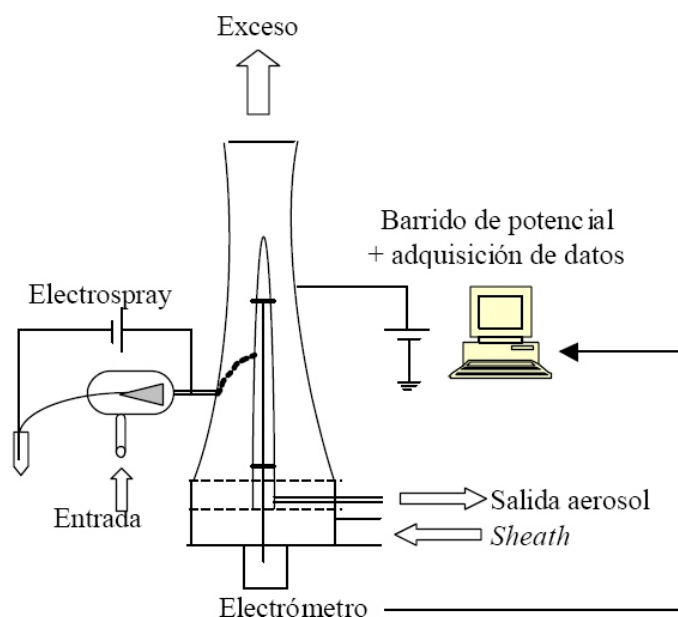


Figura 5.3: Esquema del banco experimental de calibración del DMA *Río Arriba*.

5.3.1 Evaluación aerodinámica

La evaluación fluido-dinámica del DMA *Río Arriba* se limitó a la medición del caudal y de dos presiones: una al final de la región de análisis (con un manómetro conectado al tubo de salida de aerosol) y la otra al final del difusor. Ambas presiones se midieron en un rango de ~ 1 torr a media atmósfera con dos transductores de presión diferencial (0-10 torr y 0-100 torr, respectivamente) y con un manómetro de mercurio en forma de U. El indicador de 0-10 torr es un manómetro de capacitancia (MKS, modelo 220CD) con error despreciable. El de 0-100 es menos preciso, aunque no fue utilizado en ninguna medición crítica del estudio. Todas las presiones fueron tomadas con respecto a la atmosférica, suponiendo 760 torr por estar el laboratorio a nivel del mar. El caudal de *sheath* se midió aguas arriba con un medidor tipo Venturi (PFS, modelo HVT-FV), y su presión con el manómetro preciso de 0-10 torr. El Venturi viene calibrado por el suministrador para caudales en el rango de los 2,000 l/min. A caudales menores determinamos nuestra propia curva de calibración, basada en la estricta relación lineal entre el voltaje (V) al que aparece un pico dado en el espectro, a un caudal determinado

(Q_s) :

$$Q_s = CZ_p V \quad (5.1)$$

donde Z_p es la movilidad eléctrica del ion, V el voltaje medio al que aparece el pico y C la constante del instrumento. Nótese que el DMA clasifica los iones al igualar la velocidad del fluido con la eléctrica ($u_z \sim Z_p E_r$), donde u_z y Z_p están en las condiciones de la región de análisis. Por lo tanto, Q_s y Z_p en (5.1) son el caudal volumétrico y la movilidad del ion dentro del DMA, donde la temperatura y la presión pueden estar sustancialmente por debajo de la atmosférica, especialmente cerca de las condiciones sónicas. Por lo tanto, distinguiremos entre el valor actual del caudal (Q_s) y el caudal nominal ($Q_{s,0}$), que corresponde al caudal ρQ_s pero medido a densidad ambiente ρ_0 .

$$Q_{s,0} = Q_s \frac{\rho}{\rho_0} \quad (5.2)$$

Para una esfera rígida $Z_p \sim T^{1/2}/p$ [Friedlander (1977)], por lo tanto, introducimos la siguiente movilidad modificada:

$$Z_{p,0}(T) = Z_p(T, p)(p/p_0)(T_0/T)^{1/2} \quad (5.3)$$

$Z_{p,0}$ es estrictamente independiente de la presión en el límite del régimen libre molecular. Pero los iones usados en este experimento no son esferas rígidas, por lo que la dependencia de $Z_{p,0}(T)$ a presión estándar ha de ser determinada y de hecho es desconocida para el caso particular del ion tetraheptil amonio. Para este caso, se infieren los caudales suponiendo que $Z_{p,0}(T)$ es una constante y se obvian los datos a números de Mach superiores a 0.33, a partir del cual las correcciones de $(T_0/T)^{1/2}$ incluidas en (5.3) son del 1%. Para un DMA cilíndrico de radios interior y exterior r_1 y r_2 , la constante del instrumento según Knutson y Whitby (1975b) es:

$$C_{KW} = \frac{2\pi L}{\ln(r_2/r_1)} \quad (5.4)$$

Este DMA es ligeramente no cilíndrico unos 2 mm aguas abajo de la ranura de entrada. Por lo tanto, el valor actual de la C debe diferir en un tanto por ciento de C_{KW} :

$$C = \alpha C_{KW} \quad (5.5)$$

El flujo ideal en el medidor tipo Venturi ($Q_{s,i}$) viene generalmente definido en términos del salto de presión Δp entre la entrada y la garganta como $Q_{s,i} = (2\Delta p/\rho)^{1/2} A_t/(1 -$

$B^4)^{1/2}$, donde B ($=0.532$) es la relación de diámetros entre los dos puntos donde se mide la diferencia de presión y A_t es el área de la garganta ($=6.1 \text{ cm}^2$). El flujo a través del Venturi es aproximadamente incompresible, aunque hay correcciones por compresibilidad del orden del $\sim 1\%$ recogidas por el parámetro de primer orden¹:

$$\Delta y = 2(\Delta p)/(\gamma p_0) \quad (5.6)$$

Estas correcciones se tienen en cuenta en el término entre corchetes en la expresión para el caudal ideal:

$$Q_{s,i} = c_o A_t (\Delta y)^{1/2} [1 - (3/8)\Delta y(1 + B^4)/(1 - B^4)] \quad (5.7)$$

donde $c_o = (\gamma p_0/\rho_0)^{1/2}$ es la velocidad del sonido en condiciones atmosféricas y γ es la relación de calor específico, que toma el valor de 1.4 para el aire.

El coeficiente de descarga C_D , y el número de Reynolds ideal basado en las longitudes características del DMA se definen como:

$$C_D = Q_{s,0}/Q_{s,i} = \alpha C_{KW} Z_p V \rho / (\rho_0 Q_{s,i}) = \alpha C_{KW} (T_0/T)^{1/2} Z_{p,0}(T) V / Q_{s,i} \quad (5.8)$$

$$Re_i = \frac{Q_{s,i}}{\pi \nu (r_1 + r_2)} \quad (5.9)$$

donde se ha hecho uso de (5.1), (5.2), (5.3) y (5.5) y ν es la viscosidad cinemática del aire y se ha tomado un valor constante de $1.51 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. En condiciones atmosféricas, la movilidad del ion de tetraheptilamonio usado para la calibración es de $Z_p = 0.96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Para obtener la curva de $C_D(Re_i)$, además de los valores experimentales por parejas ($V, \Delta p$), necesitamos el valor de la constante α , pero a su vez, para determinar α hay que calibrar primero el Venturi. Para resolver esta circularidad, se hace uso del valor de C_D que da el suministrador para altos Re ($=0.975$). En la práctica, se ha asumido provisionalmente que $\alpha = 1$ y con este valor se determina la curva $C_D(Re_i)$. Esta curva tiende a una asíntota a un cierto valor de C_D a altos caudales, que precisamente va a diferir del valor 0.975 dado por el suministrador en un factor α . La curva y el valor asintótico del suministrador se superponen al tomar $\alpha = 0.975/C_D$. Este ejercicio arroja un valor $\alpha = 0.994$, lo que da la curva del coeficiente de descarga en función del Re_i que se ve en la Figura 5.4. Nótese que la curva

¹Ver apéndice del Anexo C.

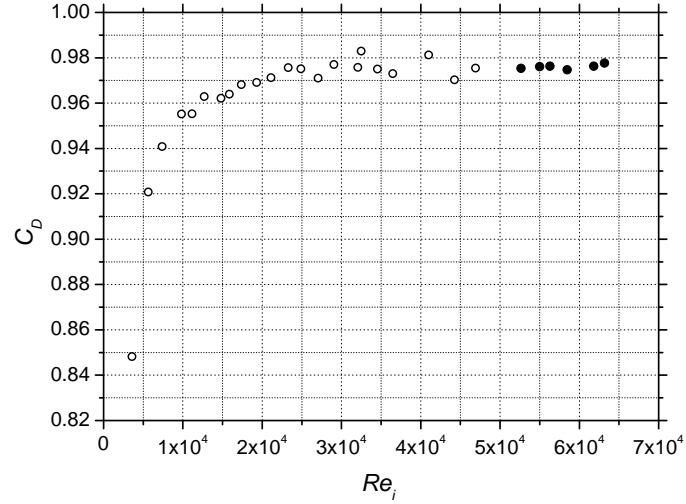


Figura 5.4: Coeficiente de descarga medido para el Venturi, donde la variable horizontal está basada en las dimensiones del DMA, no del Venturi.

está ajustada al máximo Re , al cual las correcciones de temperatura son despreciables ($Ma = 0.33$). Los últimos seis puntos en negro están tomados con el manómetro de rango 0-100 torr, que no es fiable dentro del 1%, como lo es el de 0-10 torr. Dados los altos números de Re y la región cilíndrica relativamente corta que sigue a la trompeta, aproximando el flujo en el DMA como ideal (uni-direccional, adiabático e isentrópico) se puede obtener información razonable sobre la velocidad del fluido, caudal y número de Mach en términos de la presión medida en la garganta del DMA.

Definiendo el número de Mach como la relación local entre la velocidad del fluido y la velocidad del sonido, su valor ideal en la garganta viene dado por (5.10), donde p_0 es la presión de remanso del gas, tomada como atmosférica. En realidad, p_0 es ligeramente inferior a la atmosférica debido a la caída de presión finita asociada a las rejillas de laminarización y filtro que hay entre la atmósfera y la región de análisis. Esta caída de presión no fue medida para no dañar el pulido de las paredes, pero es de esperar que sea relativamente pequeña dada la gran relación de áreas usada.

$$p_0/p = [1 + (\gamma - 1)Ma^2/2] \gamma/(\gamma - 1) \quad (5.10)$$

La Figura 5.5 representa el coeficiente de descarga en la garganta del DMA, o la

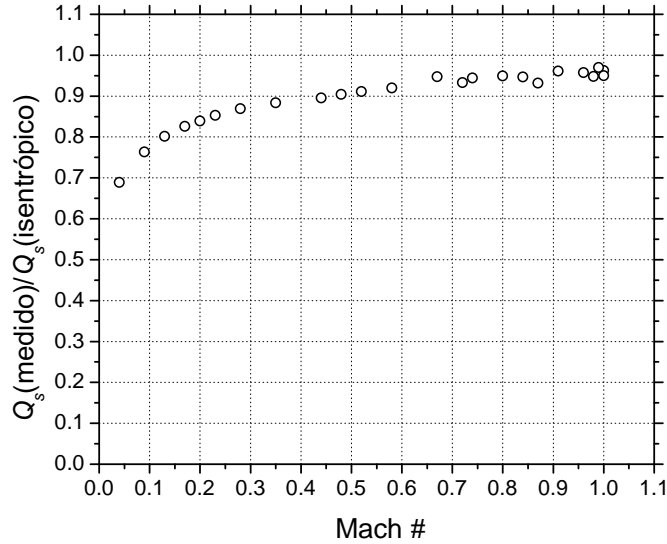


Figura 5.5: Relación entre el flujo medido y el flujo isentrópico frente al número de Mach en la garganta del DMA

relación entre el caudal real inferido del medidor Venturi y el caudal ideal (determinado asumiendo un gas perfecto, uni-direccional, adiabático e isentrópico). La coordenada vertical no es muy precisa en la cercanía del punto sónico (donde se usó el manómetro de 0-100 torr). En cualquier caso, la presión medida en el Venturi (el caudal) se saturó cerca de las condiciones en que el Ma llega a la unidad. Este hecho se confirmó midiendo la presión con un manómetro de mercurio en la garganta del DMA). El hecho de que coincidan indica que la asunción de flujo isentrópico para determinar el número de Mach es adecuado.

La Figura 5.6 muestra el número de Mach en la garganta del DMA operando con ambos difusores, en función del voltaje aplicado sobre una sola bomba. Nótese la considerable mejora en el difusor optimizado numéricamente (#2). No obstante, incluso con esta mejora, es necesario utilizar dos bombas para alcanzar números de Mach por encima de 0.68. En la Figura 5.7 se compara el factor de recuperación de presión ζ definido en (5.11) para ambos difusores en función del número de Reynolds del DMA definido

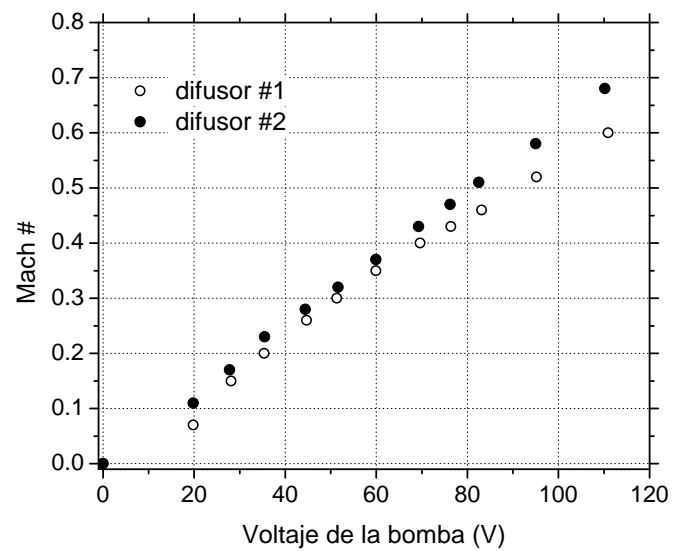


Figura 5.6: Número de Mach ideal en la garganta del DMA vs. el voltaje aplicado sobre una sola bomba, mostrando el mejor rendimiento del difusor optimizado numéricamente.

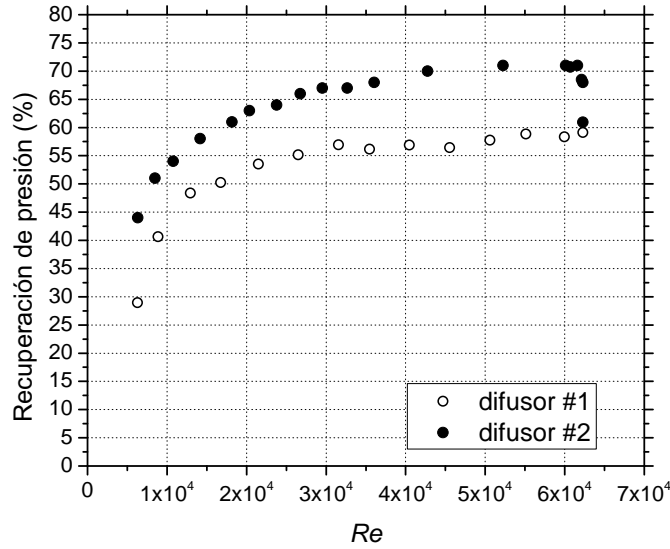


Figura 5.7: Factor de recuperación de presión vs. el número de Reynolds para ambos difusores.

en (5.12).

$$\zeta = (P_{difusor} - P_{garganta}) / (P_{atmosferica} - P_{garganta}) \quad (5.11)$$

$$Re = \frac{Q_s}{\pi \nu (r_1 + r_2)} \quad (5.12)$$

donde $\nu = 1.51 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$ es la viscosidad cinemática del aire y Q_s el caudal de *sheath* medido. El rango de Re que se muestra es el que se obtiene usando las dos bombas de aspiradora en paralelo. El difusor #2 alcanza un factor de recuperación de un 70% a altos caudales, mientras que el difusor original tan solo llega a alcanzar un 59%. La eficiencia decae por debajo de $Re = 30,000$ - $40,000$, llegando a ser bastante pobre a $Re = 10^4$. Una posible explicación de esta drástica reducción de rendimiento a Re moderadamente altos es que el flujo que entra en el difusor es laminar, y por lo tanto menos capaz de decelerarse sin separación que en los casos típicos. La eficiencia del difusor optimizado cae verticalmente en el punto sónico, ya que se ha alcanzado el caudal crítico, mientras que el gas se sigue expandiendo a velocidades supersónicas en la región divergente. La formación de ondas de choque reduce la recuperación de presión.

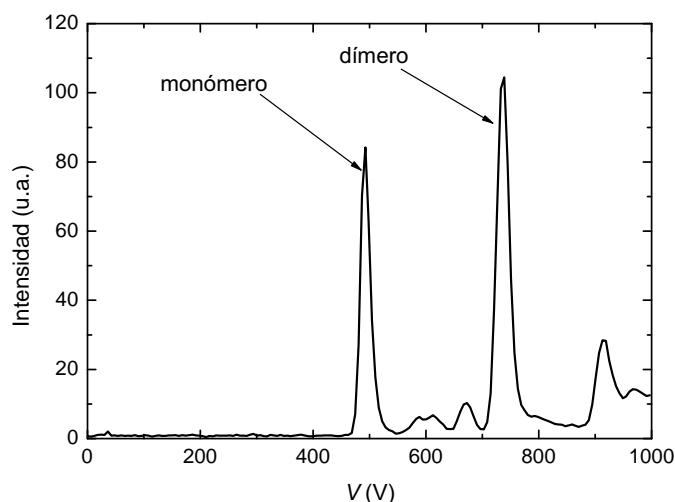


Figura 5.8: Espectro de movilidad de THAB mostrando los picos dominantes correspondientes al monómero (diámetro de movilidad de 1.44 nm) y dímero (diámetro de movilidad de 1.77 nm) a 490 y 730 V. $Q = 215$ l/min.

5.3.2 Resolución

En la Figura 5.8 se muestra un espectro típico de movilidad de un electrospray de una disolución 2 mM de bromuro de tetraheptilamonio en isopropanol para una caudal de *sheath* de unos 215 l/min y un caudal de aerosol de 2.5 l/min. Los picos dominantes que se ven a 490 y 730 V corresponden a los iones monómero (A^+) y dímero ($A^+(AB)$), con movilidades de 0.96 y 0.67 cm^2/Vs (diámetros equivalentes de movilidad de 1.44 y 1.77 nm, respectivamente), previamente caracterizados por Gamero-Castaño y Fernández de laMora (2000). La resolución, definida como la inversa del *FWHH* relativo, se midió para ambos picos al aumentar paulatinamente el caudal de *sheath*. Algunos de los picos recogidos en esta serie se muestran en la Figura 5.9, usando el difusor #2. Estos son los datos usados para determinar la curva de coeficiente de descarga del Venturi mostrada en la Figura 5.4. Se determinó la resolución para ambos iones con los dos difusores. En los experimentos, el caudal de *sheath* se fue aumentando y los caudales de entrada y salida de aerosol se fijaron en 3 l/min. En la Figura 5.10 se muestra el resultado obtenido para el difusor #1, comparado con el valor

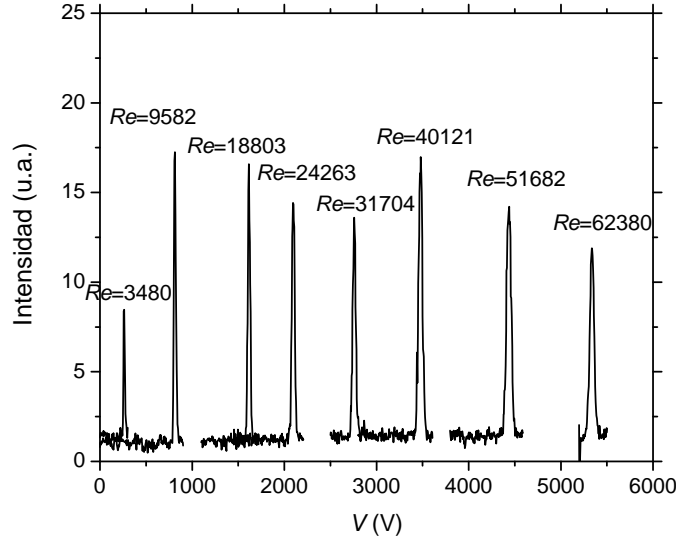


Figura 5.9: Espectro de movilidad correspondiente al pico del monómero al aumentar el caudal de *sheath* de izquierda a derecha.

teórico esperado dado por la inversa de la ecuación (2.52) donde $K = 1.07$ y $b \sim 2$ para nuestro caso. Como el número de Peclét es proporcional al voltaje de clasificación, se espera que el $FWHH$ relativo decaiga en función de $V^{-1/2}$. Esta es la tendencia que se observa en la figura 5.10, aunque los valores son superiores a los esperados idealmente en todo el rango. No obstante, los picos son sustancialmente más estrechos que los obtenidos en estudios anteriores, con valores mínimos de 1.08% y 1.12% para el dímero y monómero, respectivamente. Los resultados equivalentes usando el difusor #2 se presentan en la figura 5.11. Se muestran en coordenadas logarítmicas porque facilita distinguir el peculiar comportamiento a los voltajes mayores (altos Re). En este caso, la curva incluye el efecto del caudal finito de aerosol en la forma:

$$(\Delta V/V_p)^2 = 16 \ln 2(b + b^{-1})K/Pe + (q_i/Q_s)^2 \quad (q_i = 4l/min) \quad (5.13)$$

La tendencia hasta los 3kV es prácticamente lineal con $V^{-1/2}$, pero tiene valores superiores a los ideales según un coeficiente de proporcionalidad. Después, la no-idealidad aumenta y poco después, cae abruptamente hasta prácticamente alcanzar el valor ideal (últimos datos de la serie). Nótese el grupo de puntos sónicos para los que

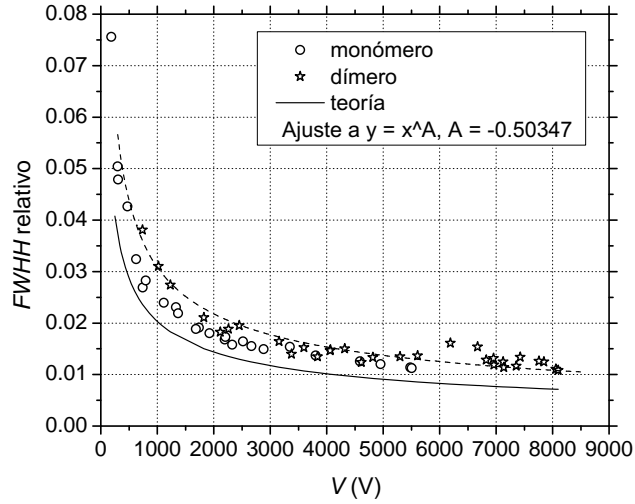


Figura 5.10: Anchura relativa del pico para los iones monómero y dímero de THAB usando el difusor #1. Aunque la respuesta es no ideal, se alcanzan valores récord de $FWHH = 1.08\%$ y $FWHH = 1.12\%$ para el dímero y monómero, respectivamente.

$FWHH < 1\%$ (valor récord de $FWHH = 0.94\%$, o resolución de 106). Una evidencia clara de que se han alcanzado condiciones sónicas es que se aumenta la potencia de bombeo, pero el voltaje de clasificación (y por tanto el caudal másico) permanece fijo en un valor máximo. La explicación de este fenómeno tan llamativo es que la turbulencia que se genera aguas abajo en el difusor, puede producir inestabilidades en el flujo en la región de clasificación. El interesante aumento transónico de la resolución que se observa, es debido al aislamiento que producen las ondas de choque entre el difusor y la sección de clasificación, impidiendo que se propague esta radiación acústica hasta la sección de clasificación. Esta hipótesis, lanzada con anterioridad a este experimento [Fernández de laMora *et al.* (2004)], fue confirmada en una serie de experimentos que se describen a continuación.

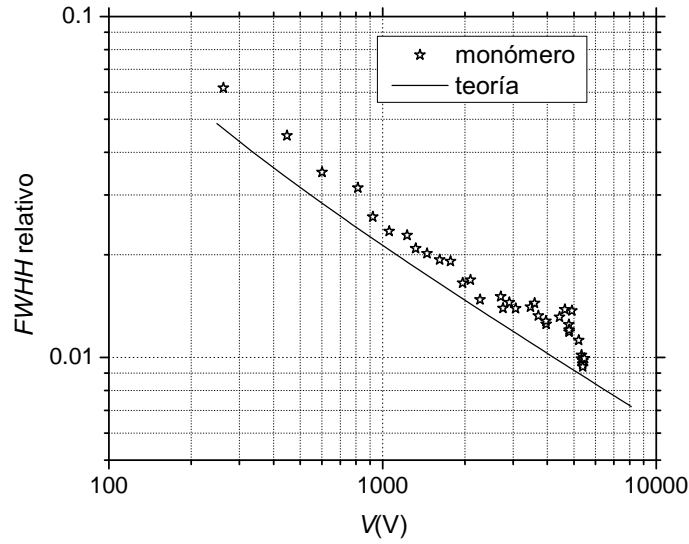


Figura 5.11: Anchura relativa ($FWHH$) del pico del monómero de THAB usando el difusor #2. Nótese el drástico aumento en resolución que se da en la vecindad de las condiciones sónicas, donde el valor de $FWHH$ cae por debajo del 1% ($Res = 106$) y se acerca al valor ideal esperado por la teoría (5.13).

5.4 Efecto de la radiación acústica en la resolución de los DMAs

En la Figura 5.12¹ se incluyen los datos de dos DMAs de Rosser: uno relativamente largo y otro relativamente corto. Para el instrumento corto, la tendencia general del $FWHH$ a reducirse se altera drásticamente al llegar a ~ 410 V. Puesto que esta desviación de la tendencia esperada se da bajo unas condiciones específicas del flujo, lo denominamos como resonancia [Rosser y Fernández de laMora (2005)]. Un gran aumento como este del $FWHH$ sólo se puede explicar con un cambio drástico del flujo, con respecto a su estado estacionario y axi-simétrico. Esta resonancia no puede ser debida a la transición a la turbulencia en la región de análisis, puesto que el nivel de turbulencia aumentaría al seguir aumentando el caudal. La hipótesis de una ruptura resonante de la simetría cilíndrica no puede ser descartada categóricamente, pero bien es cierto que sería un fenómeno muy inusual. La hipótesis alternativa de que esta resonancia está asociada a inestabilidad en el flujo es, pues, inevitable. El flujo de *sheath* es, de hecho, inestable aguas abajo de la sección de trabajo, ya que se ve forzado a doblar 90° dos veces, dando lugar a un *jet* anular separado que debe tornarse inmediatamente turbulento y puede ser ciertamente oscilatorio. Este punto se ilustra en la Figura 5.13, donde se representa una simulación 3D con FLUENT de la región de salida del DMA (aguas abajo de la región de análisis). Se muestran las líneas de corriente, apreciándose el vórtice generado en el primer codo, nada más atravesar el flujo la región de análisis. La turbulencia implica desestabilización y las fluctuaciones de presión asociadas, pueden propagarse aguas arriba en forma de ondas acústicas. Cuánto puede afectar este sonido radiado al rendimiento del DMA, depende de su amplitud. Por ejemplo, si queremos estimarlo, supongamos el caso más sencillo en el que las partículas del fluido oscilan alrededor del eje del DMA con una amplitud κ (cm) en la zona de la ranura de salida de aerosol. Así, un ion de movilidad Z_p cercano al valor de clasificación Z_p^* alcanzaría la ranura de salida (a una posición $z = L$) en condiciones estables; pero bajo condiciones inestables, alcanzaría la ranura de salida estando en una posición axial oscilando en el intervalo $[L + \kappa, L - \kappa]$. Como el periodo de estas oscilaciones acústicas es mucho más corto que la respuesta de nuestros detectores, esta oscilación no puede ser directamente recogida por el electrómetro, pero el

¹Cortesía de Fernández de la Mora.

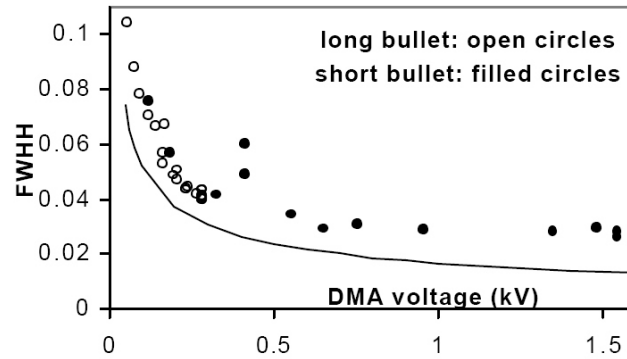


Figura 5.12: $FWHH$ vs voltaje de clasificación del monómero de THAB en el DMA de Rosser y Fernández de laMora (2005). Nótese la resonancia que aparece a 410 V, atribuida a la radiación acústica.

correspondiente ancho a mitad de altura de la función de transferencia debería ser al menos κ/L . Las ondas acústicas pueden, por tanto, reducir la capacidad resolutive de un DMA siempre y cuando tengan la amplitud suficiente. Las oscilaciones acústicas pueden también entrar en resonancia si la frecuencia dominante se acopla con la frecuencia interna del DMA, tal y como ocurre en el tubo de un órgano. En el caso de un *jet* separado y oscilante, hipotéticamente formado a la salida de la región de análisis, esta frecuencia de oscilación, dependerá del caudal de *sheath* con el que se opera el DMA. Por lo tanto, en principio existe la posibilidad de que para un caudal dado la frecuencia dominante se iguale a la frecuencia natural de la cavidad. Si esta resonancia aparece, la intensidad del sonido aumentará y consecuentemente lo hará el $FWHH$. Estas resonancias están siempre presentes en sistemas como los motores de los cohetes, donde la intensidad puede llegar a ser tan grande que sea capaz de dañar la estructura del mismo. Por lo tanto, podemos esperar que aparezcan resonancias acústicas en la geometría anular de un DMA como el de Rosser y Fernández de laMora (2005), confinado aguas arriba por una rejilla y aguas abajo por 10 agujeros dispuestos simétricamente, que conectan con la cámara de salida de gas. La resonancia descrita en la Figura 5.12 no es exclusiva de un solo DMA. De hecho, se han observado efectos similares (no publicados) en varios modelos del DMA tipo Herrmann, así como en el de Rosser con la bala hemiesférica descrito en la página 35. Estas observaciones muestran, de hecho, cómo las ondas acústicas producidas en el sistema turbulento de salida del gas se pueden propagar aguas arriba y afectar la capacidad resolutive del in-

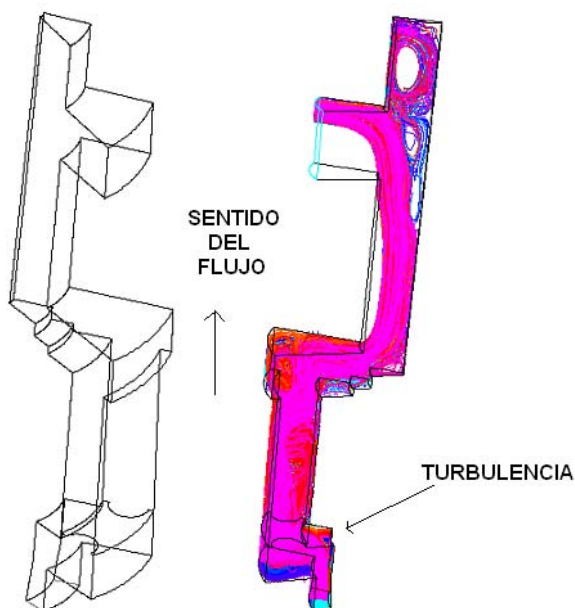


Figura 5.13: Simulación numérica de la región de salida del DMA de Rosser. Obsérvese que se produce turbulencia a lo largo de la trayectoria del flujo, aguas abajo de la sección de clasificación.

strumento. Dado que su efecto puede ser tan notable en condiciones resonantes, cabría esperar que su efecto fuera no despreciable incluso en condiciones no resonantes.

5.4.1 Supresión sónica de la radiación acústica en los DMAs Río Arriba y Herrmann

La observación tan singular de la Figura 5.11 provee una evidencia más en favor de la hipótesis de que la resolución de un DMA puede verse afectada por la radiación acústica. Para reforzar esta hipótesis, se extendió el trabajo con el DMA *Río Arriba* estudiando el comportamiento del DMA al clasificar otros iones de movilidad superior a la del $heptil_4N^+$ (tabla 5.1) La Figura 5.4.1 muestra los datos de la inversa de resolución ($FWHH$) vs. voltaje de clasificación aplicado al DMA. Los datos para los tres iones muestran el singular aumento de la resolución al final de la serie, con la diferencia obvia de que el voltaje máximo (correspondiente a las condiciones sónicas) depende de la movilidad, así como de la resolución. La mencionada ley de escala

Ion	<i>etil</i> ₄ N ⁺	<i>butil</i> ₄ N ⁺	<i>butil</i> ₄ N ⁺
Z_p (cm ² /Vs)	1.79	1.39	0.96

Tabla 5.1: Movilidad de los tres iones usados en el estudio [Ude *et al.* (2004)].

(5.13) de resolución limitada por difusión da:

$$FWHH \sim V_p^{-1/2} \quad (5.14)$$

que es la línea *Teoría* de la figura. Además, el voltaje de clasificación se escala con el número de Peclet [ecuación (2.52)], que a su vez es el producto Re_d^ν . Así, la ecuación (5.14) se puede re-escribir como:

$$FWHH/Z_p^{1/2} \sim Re^{-1/2} \quad (5.15)$$

El interés de esta formulación estriba en el hecho de que separa el papel del campo fluido (ambos, efectos del número de Reynolds y Mach) en la parte derecha de la ecuación y la dependencia del tamaño del ion en la variable de la parte izquierda. La Figura 5.14, abajo, reproduce los datos de la Figura 5.14, arriba, según las variable de la ecuación (5.15), mostrando que, de hecho, las no-idealidades son estrictamente función del flujo, mientras que la dependencia del $FWHH$ en el tamaño del ion viene gobernada por la misma dependencia de la raíz cuadrada de D_p (o Z_p) como lo hace la difusión en un flujo estacionario. La dependencia de potencia 1/2 en el Re no se mantiene porque la intensidad de la radiación, que afecta al $FWHH$ es función del Re .

Los argumentos expuestos hasta ahora apoyan la hipótesis de la radiación acústica como explicación a las no-idealidades observadas. Sin embargo, el beneficio de operar transónicamente se ha visto específicamente para un DMA. Así, uno podría argumentar que algún otro efecto transónico desconocido que actuase directamente en la sección de trabajo, en vez de aguas abajo, podría ser beneficioso para la resolución. Esta objeción es, no obstante, incompatible con otras observaciones similares que se describen a continuación para otro DMA transónico.

El instrumento es una versión optimizada del DMA de Herrmann [Herrmann *et al.* (2000)], diseñado por el Profesor Juan Fernández de la Mora. Tiene un área de trompeta

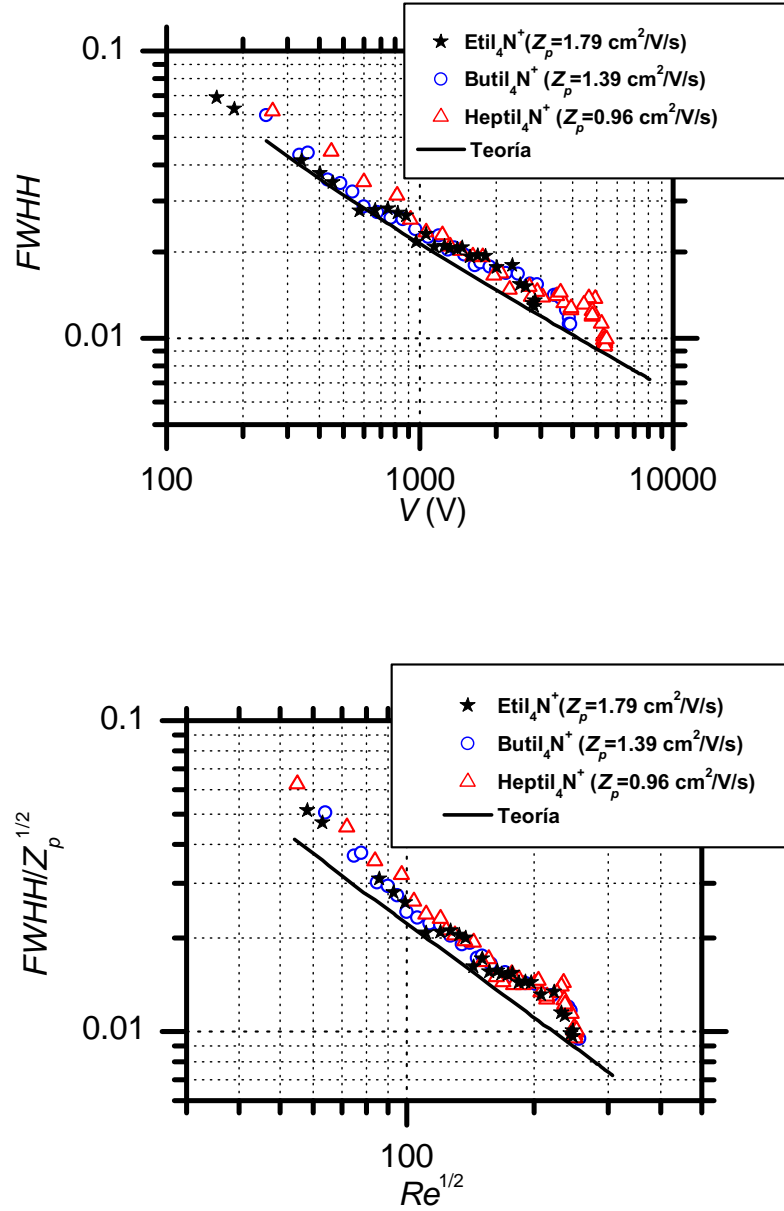


Figura 5.14: Resultados para el DMA *Río Arriba* para tres iones diferentes. Nótese el comportamiento singular en el punto sónico, donde el ancho relativo de la función de transferencia prácticamente cae sobre el valor ideal dado por la teoría. Arriba, $FWHH$ vs. voltaje. Abajo, $FWHH/Z_p^{1/2}$ vs. $Re^{1/2}$, con Z_p en cm^2/Vs .

ancha y una relación final de área con respecto a la sección de clasificación de 25. La sección de trabajo es cilíndrica y consta de un electrodo interior en forma de bala, que tiene un diámetro interior de 11 mm y uno exterior de 18.6 mm. Posterior a la sección de trabajo, incorpora un difusor anular relativamente largo, donde las paredes interior y exterior divergen del eje de simetría a 40° y 70° respectivamente. El área de salida del difusor es 4.77 veces el área de la sección de trabajo, lo cual permitiría idealmente una recuperación de presión del 95%. El flujo se defleca entonces suavemente a un canal de salida anular orientado 30° hacia fuera del eje del DMA, para ser finalmente succionado a través de un sistema de escape sin prácticamente reducción de área. Recuerda a aquellos usados para soportar turbo-maquinaria en motores de avión.

Puesto que el estudio en profundidad de este DMA no ha formado parte de esta Tesis Doctoral, basta decir que el difusor recupera un 79% de la presión dinámica en la sección de trabajo. Como se muestra en la Figura 5.15, el bloqueo de la garganta se manifiesta en la saturación del voltaje de clasificación para el monómero de $heptil_4N^+$ al incrementar monóticamente la potencia de la bomba. Como en el caso de RA, se utilizaron 2 bombas conectadas en paralelo y controladas individualmente. En la Figura 5.4.1 se incluyen las curvas $FWHH$ vs. V_p para dos iones diferentes. Se puede ver un descenso sostenido del $FWHH$ al aumentar el voltaje hasta llegar a la máxima velocidad (y voltaje) alcanzada, correspondiente a la condición sónica en el DMA. El menor $FWHH$ alcanzado fue de 1.4% (4.15 kV).

Existen diferencias notables entre la respuesta del Herrmann (H) y la del Río Arriba (RA). En primer lugar, se ve un evidente descenso del $FWHH$ para ambos iones en la Figura 5.4.1, pero su magnitud es sustancialmente menor que en el caso del RA. El efecto transónico se hace más evidente representando en la Figura 5.17 los datos de las Figuras 5.4.1 y 5.16 de manera similar a la que se hizo en 5.14, abajo, pero siendo el eje de abscisas el número de Mach (en la garganta), en vez del de Reynolds. Al aumentar el número de Mach en la vecindad del punto sónico (incrementando la potencia de bombeo) aparecen cambios de caudal muy pequeños, y por lo tanto, no aumenta la resolución idealmente. Esta saturación esperada se confirma por el cambio modesto en el valor de $FWHH$ entre Ma 0.6-0.9. Sin embargo, se observa un brusco incremento de la resolución para ambos iones a números de Mach por encima de 0.9. Esto no es efecto del número de Re (el Re prácticamente se mantiene fijo en este rango), sino que

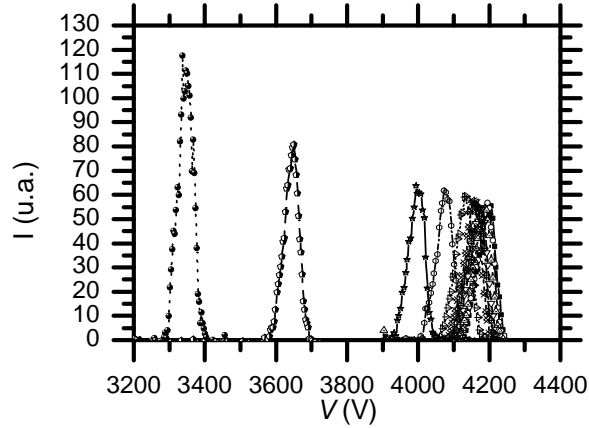


Figura 5.15: Espectro de movilidad para el ion tetraheptil amonio en el DMA Hermann. A pesar de aumentar monotónicamente la potencia de bombeo de izquierda a derecha, la posición del pico muestra un fenómeno de saturación, indicando que se han alcanzado condiciones sónicas.

es debido a un efecto transónico. El número de Mach mostrado en la figura fue inferido de la relación de presiones medidas entre la ranura de salida y la atmosférica, asumiendo que el campo fluido entre estos dos puntos es *quasi*-uni-dimensional, isentrópico y adiabático (hemos demostrado anteriormente con RA la validez de esta asunción). Una segunda diferencia de comportamiento con respecto al DMA RA, es que, como se ve en la figura, los picos no son simétricos, sino que se aprecia una cola en el extremo a voltajes más altos. Esta asimetría es seguramente debida a una ligera imperfección en el centrado del electrodo interior, debido a su gran longitud (forzado por el difusor tan largo). En un instrumento mejor centrado, $FWHH$ sería sustancialmente menor que el 1.4% medido. De hecho, si tomamos el $FWHH$ como el doble del ancho de la porción derecha de la base del pico, obtendríamos valores de hasta 1% a los voltajes más altos.

La tercera diferencia proviene de las medidas de presión en la garganta de los DMAs (tomadas a través de la línea de salida de aerosol). A las velocidades máximas de bombeo, los valores que se alcanzan son $Ma = 0.9$ para H y $Ma = 1$ para RA. Esta

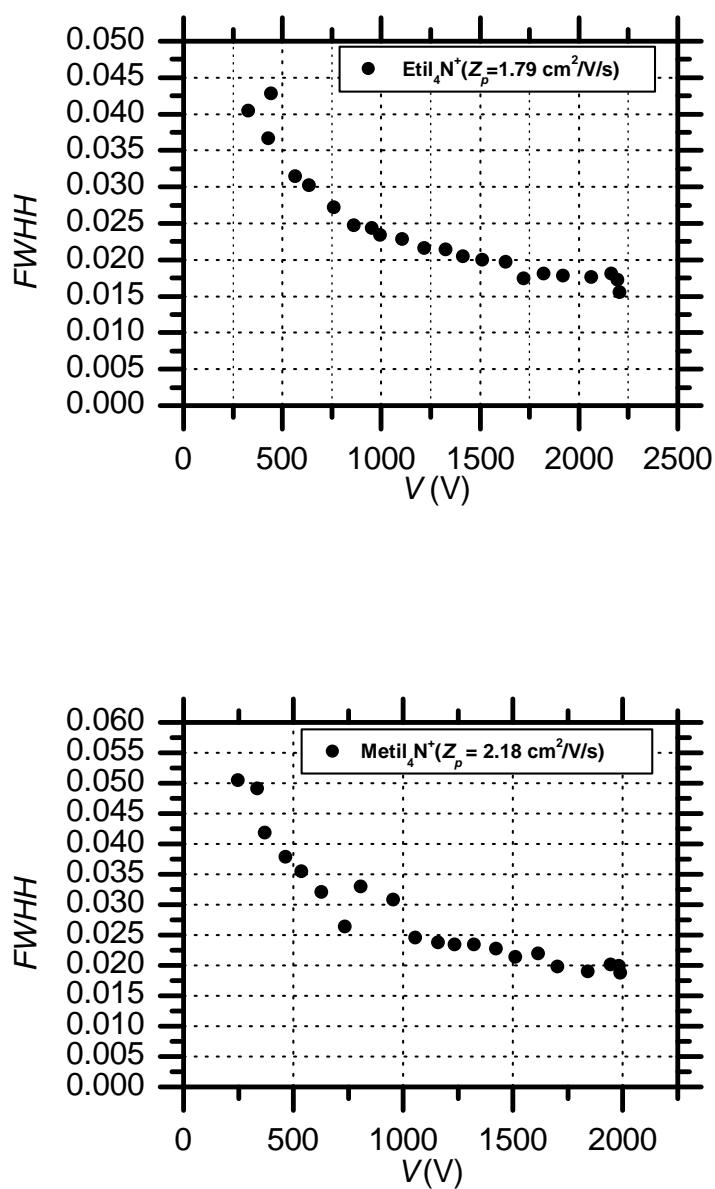


Figura 5.16: $FWHH$ vs. Voltaje de clasificación para el DMA Herrmann, usando metil_4N^+ (arriba), y etil_4N^+ (abajo).

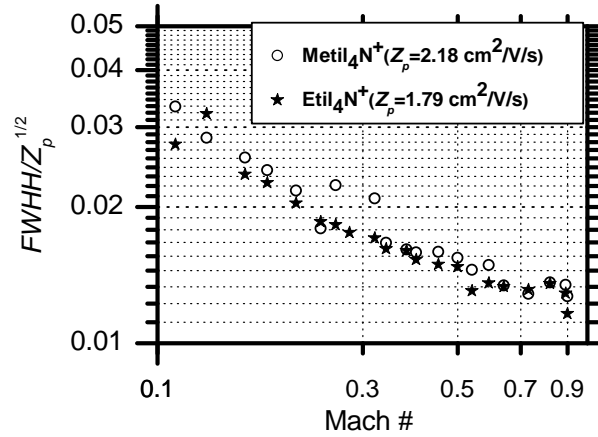


Figura 5.17: Representación de la inversa de la resolución del DMA Herrmann de manera similar a la de la figura 5.14, separando los efectos del flujo en la variable horizontal. Nótese el abrupto aumento de resolución transónico al final de la serie.

diferencia es a primera vista sorprendente, ya que ambos instrumentos están, sin duda bloqueados. La explicación de por qué H está bloqueado, mientras que en la sección de clasificación no se llega más que a $Ma = 0.9$ es porque alcanza las condiciones críticas aguas abajo de la región de análisis, probablemente a la entrada del difusor, momento en que las paredes pasan de cilíndricas a cónicas.

Así, aunque la garganta no es transónica, la radiación se suprime igualmente en todos los puntos, excepto en un pequeño segmento inmediatamente aguas arriba del codo del difusor. Esta región es seguramente laminar, por lo que no se espera radiación en este tramo. Por lo tanto, no se puede atribuir la mejora en la resolución a algún efecto transónico desconocido, en la región de análisis (la cual es subsónica). Por lo que ahora es ineluctable, el hecho de que es el efecto transónico actuando aguas abajo de la región de análisis el que suprime la radiación. Pero aún queda por responder por qué la anomalía transónica es mucho más débil en el H que en el RA.

Nuestra explicación implica la combinación de dos diferencias en la construcción de los instrumentos. En primer lugar, el H está parcialmente protegido de la radiación

debido a la presencia de dos regiones curvadas entre el sistema de escape de exceso de gas y la región de análisis, mientras que en el caso del RA estas dos regiones están en la misma línea. Esto tendería a dar mejor resolución para el H operando subsónicamente y debería dar una mejora menor de la resolución en el punto sónico (de ahí la menor anomalía transónica observada). Por otro lado, el RA está mejor centrado que el H, y esta ventaja cancela de alguna manera la desventaja radiativa en la región subsónica. El resultado final es que ambos DMAs tienen resoluciones comparables fuera de la región transónica, mientras que el RA es claramente superior cerca del punto sónico. Así, una vez que la imperfección mecánica del H se solucionara (considerando sólo la parte derecha del pico), ambos instrumentos alcanzarían resoluciones comparables en la región transónica. De hecho, la asimetría de los picos del H de la Figura 5.15 se hace más manifiesta a las velocidades más altas, confirmando que se hace más empinada la parte derecha del pico a medida que nos acercamos a las condiciones sónicas. El estrechamiento de los picos operando transónicamente se hace más patente en los datos para los iones más pequeños, donde el bloqueo ocurre a voltajes menores, y por lo tanto, a mayores valores de $FWHH$ en los cuales la ligera imperfección geométrica del DMA tiene menor efecto.

5.5 Modelización numérica

En la modelización numérica del DMA *Río Arriba* se ha estudiado tanto el comportamiento fluido-dinámico del instrumento como su resolución.

5.5.1 Estudio fluido-dinámico

El flujo en el interior del DMA fue simulado numéricamente con el propósito de valorar tanto la caída de presión en la garganta como la recuperación en el difusor. La simulación también tuvo como objetivo el identificar posibles fenómenos como la separación de la capa límite o recirculaciones que darían lugar a una menor eficiencia en la recuperación de la caída de presión. Para el estudio se utilizó el código de mecánica de fluidos comercial FLUENT 6.0. La geometría utilizada fue 2D-axisimétrica (Figura

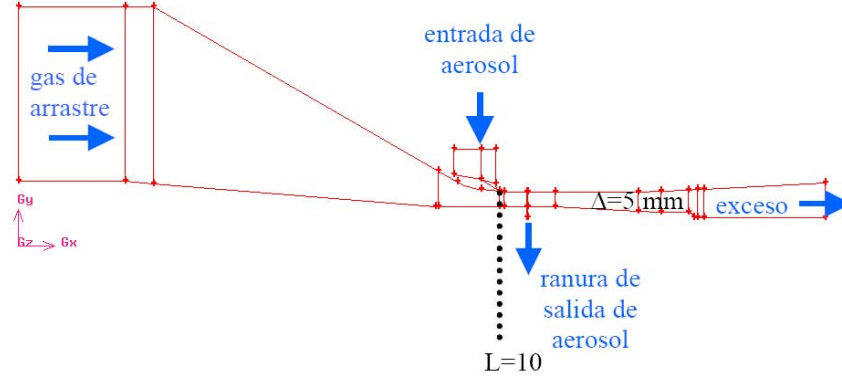


Figura 5.18: Dominio computacional 2D axisimétrico utilizado en la simulación del DMA Río Arriba.

5.18). El flujo se asumió estacionario e incompresible, y las simulaciones fueron llevadas a cabo con el modelo con el modelo turbulento Spalart-Allmaras, ya que con el modelo laminar no se alcanzó una solución estacionaria. Este modelo turbulento pertenece a la familia de las aproximaciones de Reynolds-promediado (*Reynolds-averaged Navier Stokes*, RANS). En este caso, las variables de las ecuaciones de Navier Stokes instantáneas (exactas) se descomponen en la componente media y una fluctuante. El modelo Spalart-Allmaras resuelve el término que representa el efecto de la turbulencia mediante el empleo de la hipótesis Boussinesq. La ventaja de esta aproximación es el relativo bajo costo computacional asociado al cálculo de la viscosidad turbulenta. Por lo tanto, en el caso del modelo Spalart-Allmaras, solo una ecuación adicional de transporte (representando la viscosidad turbulenta) es resuelta. Este modelo fue diseñado específicamente para aplicaciones aeroespaciales para flujos confinados en paredes y ha demostrado dar buenos resultados para casos en los que la capa límite está sujeta a gradientes de presión adversos [Fluent (2001)].

5.5.1.1 Región de clasificación

En esta sección se describe el análisis del campo fluido y eléctrico en la región de clasificación, de manera similar a la sección 3.3. Se ha utilizado la siguiente relación de caudales: *sheath* 100 l/min y aerosol 1 l/min. Asimismo, para el cálculo de la

velocidad eléctrica se han utilizado partículas de 3nm ($Z_p = 0.2262 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). El voltaje aplicado sobre el electrodo interior es 220 V. Las condiciones de contorno son las descritas en la sección 3.2.

Flujo axial y campo eléctrico radial. En las Figuras 5.19 y 5.20 se representan las componentes axial del flujo y radial del campo eléctrico. El flujo tiene un perfil plano y el perfil de velocidad eléctrica radial es igual a lo largo de la sección de clasificación porque los electrodos son paralelos.

Flujo radial y campo eléctrico axial. Se observa en las Figuras 5.21 y 5.22 que las componentes no-ideales del flujo y el campo eléctrico son prácticamente despreciables comparadas con las contribuciones ideales de flujo axial y velocidad eléctrica radial. Puesto que Las contribuciones no ideales

5.5.1.2 Recuperación de presión

En esta sección se describen de manera resumida los principales resultados del cálculo de la recuperación de presión aguas abajo de la región de clasificación. En la Figura 5.23¹ se compara la recuperación de presión para el difusor original (#1) y el propuesto por la Dra. Hontañón (#2) (Figura 5.2). Como referencia se incluye la recuperación de presión ideal dada por la ecuación de Bernouilli $1/2\rho v^2 + p = cte$.

5.5.2 Resolución

Para el cálculo de la función de transferencia se siguió la misma estrategia que la descrita en la sección 3.3.3. Es decir, en la ranura de entrada de iones se distribuyeron 1000 partículas del mismo tamaño (1.44 m), y bajo unas condiciones de caudal y voltaje se calculó su trayectoria. A partir del número de ellas que logran alcanzar la ranura de salida en función del voltaje (a caudales fijos) se construye la función

¹Cortesía de E. Hontañón.

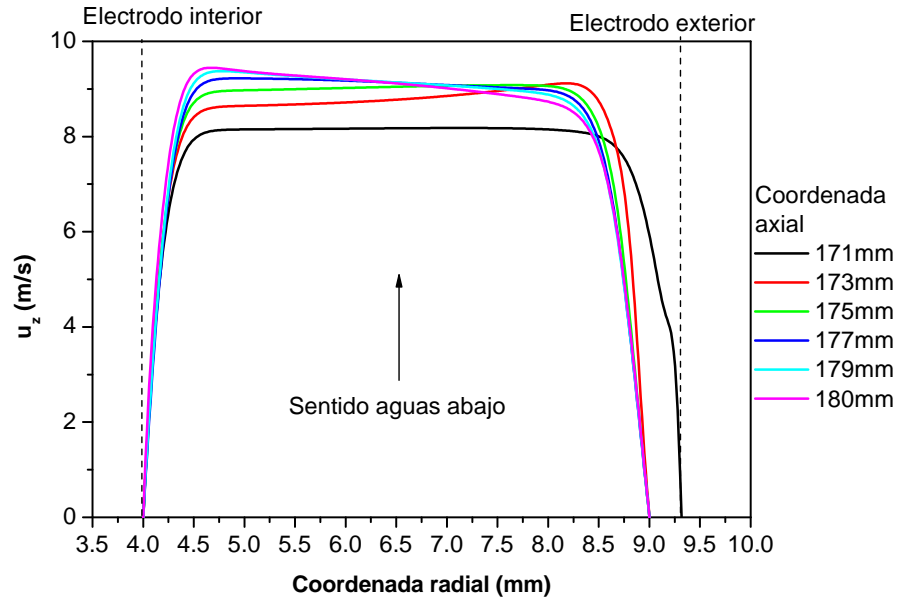


Figura 5.19: Componente axial de la velocidad del fluido a lo largo de la sección de clasificación.

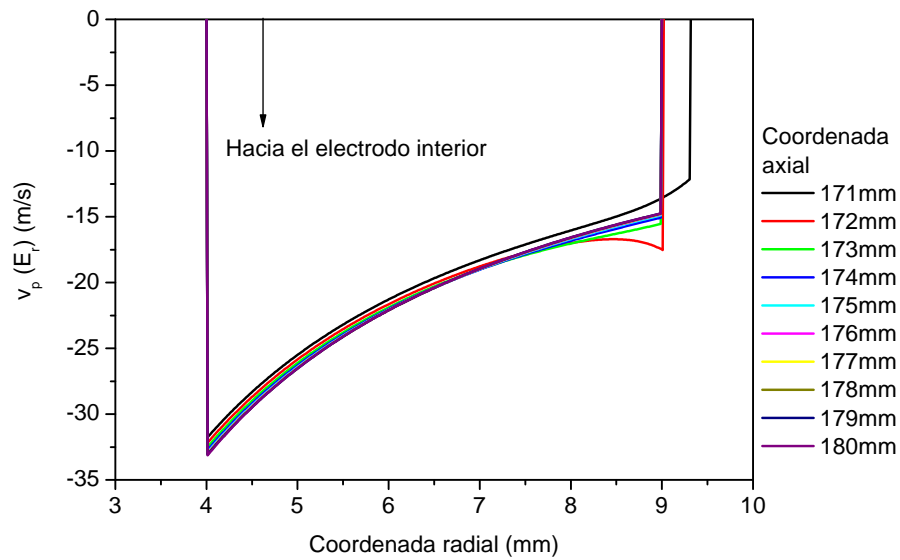


Figura 5.20: Componente radial de la velocidad eléctrica para una partícula de 3nm en la sección de clasificación.

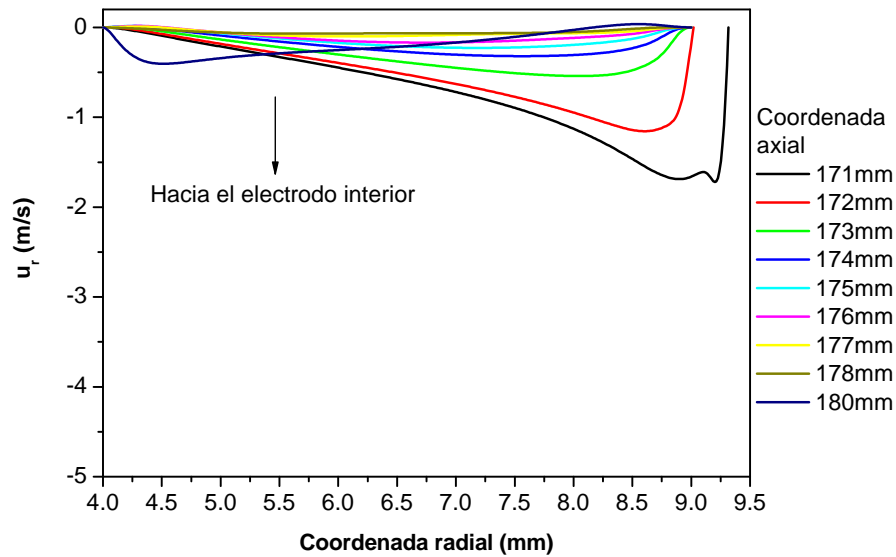


Figura 5.21: Componente radial del flujo a lo largo de la sección de clasificación.

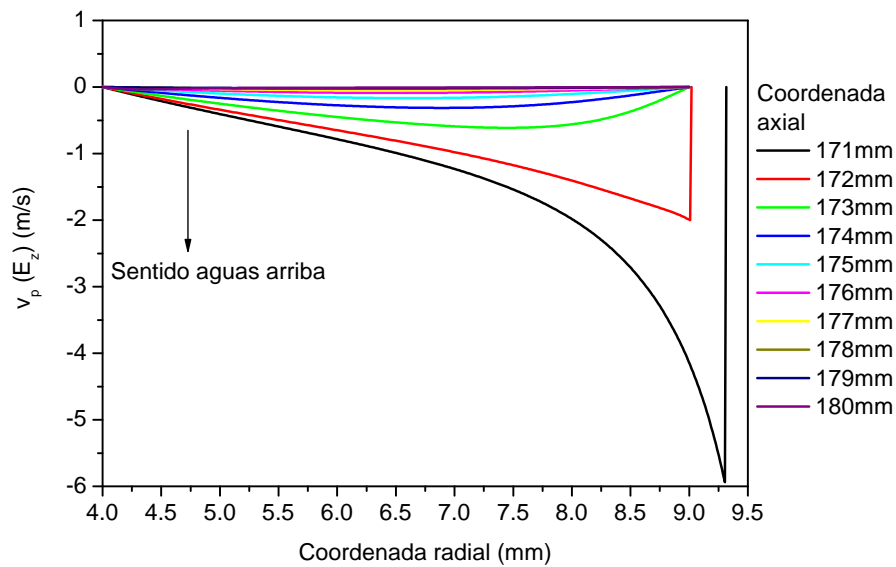


Figura 5.22: Perfil de la velocidad eléctrica axial en la sección de clasificación.

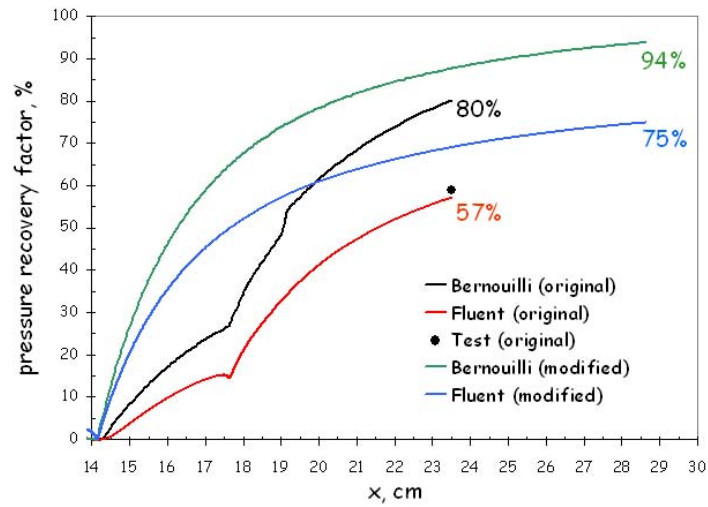


Figura 5.23: Comparación de la recuperación de presión entre el difusor #1 y #2. Se incluye la recuperación ideal dada por la ecuación de Bernoulli.

de transferencia. En la Figura 5.24 se representan las funciones de transferencia calculadas a distintos caudales de *sheath* y un caudal de aerosol $q_i = q_o = 2$ l/min. En la Figura 5.25 se representa la inversa de la resolución de cada uno de los picos de la Figura 5.24 (estrellas) en función del voltaje de clasificación aplicado al DMA. Se incluyen también los datos experimentales obtenidos con el monómero de THAB ($d_p = 1.44$ nm) en la serie de calibración de la Figura 5.10. Como se ve, el acuerdo entre los datos experimentales y numéricos es satisfactorio.

5.6 Conclusiones

En este capítulo dedicado al DMA *Río Arriba*, se ha descrito en primer lugar, su evaluación experimental. El instrumento fue caracterizado fluido-dinámicamente midiendo la caída de presión en la sección de análisis y su posterior recuperación en el difusor. Se ensayaron dos difusores. El segundo fue propuesto como resultado de un estudio numérico. El factor de recuperación del primero resultó ser del 59% y en el segundo del 70%, a altos números de Reynolds. Gracias a la mejora del rendimiento del segundo difusor, se logró operar el DMA en condiciones transónicas con la misma capacidad

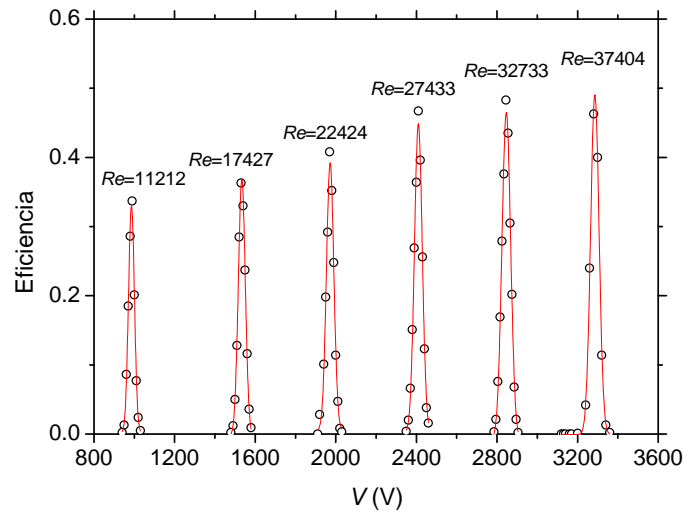


Figura 5.24: Funciones de transferencia obtenidas numéricamente a distintos caudales para partículas de 1.44 nm.

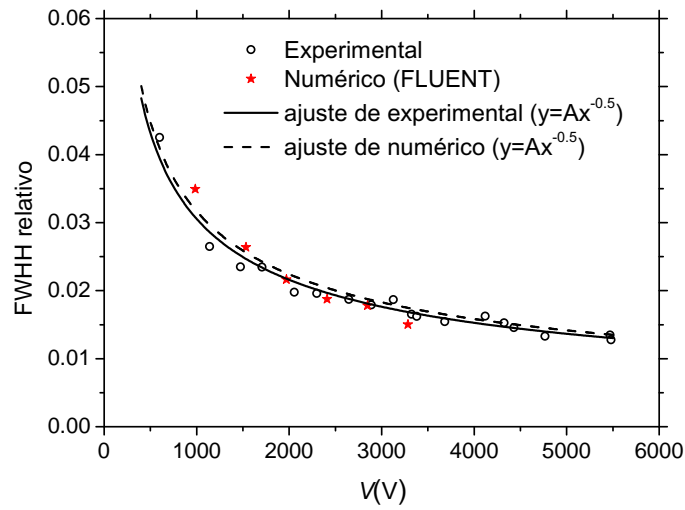


Figura 5.25: Comparación entre los datos experimentales y numéricos de FWHH de los picos de la Figura 5.24

de bombeo (2 bombas de aspiradora en paralelo).

Es especialmente relevante la mejora de la resolución observada al alcanzar las condiciones sónicas, llegando a obtener una resolución récord de 106 para iones de 1.44 nm de diámetro. Tras una serie de experimentos con otro DMA transónico, se han aportado evidencias experimentales que sostienen la hipótesis de que este fenómeno se produce por el hecho de que las perturbaciones acústicas que se generan en la región turbulenta, aguas abajo de la región de análisis, no se pueden propagar aguas arriba, en contra de las ondas de choque. Por ello, al alcanzar el DMA condiciones sónicas, la resolución aumenta hasta alcanzar prácticamente el valor establecido por la teoría.

Fruto del estudio en condiciones transónicas, se han identificado algunas estrategias para minimizar el efecto de la radiación acústica. En concreto, parece beneficioso que la región de clasificación no esté en la misma línea que la salida del gas de exceso. Es decir, es conveniente obligar a girar el flujo aguas abajo de la sección de clasificación. Este criterio se puede utilizar en futuros diseños para alcanzar altas resoluciones incluso en condiciones subsónicas.

En la segunda parte del capítulo, se describe el trabajo numérico dedicado a la optimización fluido-dinámica y a la predicción de la resolución. Cabe destacar que en la optimización del difusor tan solo se ha tenido que modificar el electrodo exterior. En este estudio, se ha predicho razonablemente bien la presión a lo largo del DMA con el modelo turbulento *Spallart-Almaras*. Finalmente, también se ha validado el modelo en términos de resolución, ya que se predice con razonable precisión la capacidad resolutoria del DMA.

Capítulo 6

Caracterización de especies volátiles en el aliento

6.1 Introducción

Durante los anteriores capítulos se ha descrito el trabajo realizado para optimizar DMAs supercríticos con el fin de alcanzar resoluciones comparables a las usadas por otras técnicas, como por ejemplo los tubos de tiempo de vuelo (TOF), usados en múltiples aplicaciones analíticas. Una vez demostrada la capacidad de alcanzar altas resoluciones, con iones de calibración de tamaño conocido, en este capítulo se describe el trabajo realizado en una aplicación real que exige alta resolución: el análisis de especies volátiles presentes en el aliento humano con el fin de diagnosticar enfermedades.

Durante los últimos años, el análisis del aliento ha ido tomando cada vez más importancia como técnica no invasiva en el diagnóstico de enfermedades [[Cheng y Lee \(1999\)](#); [Di Francesco *et al.* \(2005\)](#); [Miekisch *et al.* \(2004\)](#)]. Puesto que en los pulmones se alcanza el equilibrio de las especies entre la sangre y sus vapores, el aliento exhalado provee una ventana, continua y no-invasiva de la actividad bioquímica de una persona.

El aliento humano consta básicamente de nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, agua

y gases inertes. La pequeña fracción restante son elementos traza en concentraciones $\mu\text{mol/l}$; nmol/l (partes por millón, ppm-partes por billón, ppb) [Critchley *et al.* (2004)]. En estudios anteriores se han identificado cientos de compuestos volátiles presentes en el aliento [Phillips (1999)]. Para poder discriminar tal cantidad de compuestos, es necesaria una instrumentación de alta resolución.

La técnica más extendida en el análisis del aliento ha sido la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC/MS) [Cheng y Lee (1999)]. Las especies volátiles se separan primero (GC), y aguas abajo se caracterizan (MS). Son dos los problemas fundamentales de esta técnica: 1) el tiempo de análisis es relativamente elevado y 2) la muestra ha de ser pre-acondicionada, dando posiblemente lugar, a pérdidas de compuestos presentes en concentraciones muy bajas.

En este capítulo se propone la alternativa de utilizar DMA/MS [Fernández de la Mora *et al.* (1999)]. Una de las ventajas de esta técnica con respecto al GC/MS es que los vapores se introducen directamente en fase gas, es decir, no necesitan un pre-acondicionamiento. Otra de las ventajas, es que el tiempo de análisis es prácticamente un orden de magnitud menor.

Las especies volátiles exhaladas son neutras en origen, de modo que para poder ser separadas y detectadas por un DMA/MS han de ser cargadas aguas arriba. En el presente capítulo se describe un estudio preliminar realizado para caracterizar un cargador de especies volátiles y su posterior detección con DMA y MS. Por último, se ha llevado a cabo un estudio de análisis del aliento con el cargador acoplado al MS.

6.2 Cargado de especies volátiles con electrospray

El Profesor J. Fenn desarrolló la técnica conocida como *atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry* (APCI-MS) [Fenn *et al.* (1989)], la cual se usa actualmente en el análisis de muestras biológicas, pero en fase líquida. Para hacerlo en fase gas, ha de introducirse un sistema de cargado aguas arriba del MS. En el presente estudio, se ha continuado la línea de investigación iniciada por el grupo de Fenn [Fuerstenau (1994); Fuerstenau *et al.* (1999); Whitehouse *et al.* (1986); Wu *et al.* (2000)].



Figura 6.1: Fuente de electrospray utilizada como cargador de especies volátiles.

El método de cargado consiste básicamente en hacer pasar las especies volátiles neutras por una región bañada por un electrospray (ES), que está generando especies protonadas. Los compuestos volátiles adquieren así la carga y son posteriormente analizados. En la Figura 6.1 se observa una fotografía de la fuente de ES construida para cargar los compuestos volátiles.

6.2.1 Caracterización del cargador con el DMA

En esta sección se describe la caracterización del cargador colocado en un DMA tipo Herrmann como el usado en la sección 5.4.1. Para ello se modificó la cámara anular de entrada de aerosol del DMA. A aproximadamente 15° del agujero de entrada de aerosol, se horadó un segundo agujero al que se enroscó la fuente de ES generadora de las especies protonadas. En la figura 6.2 se muestra una fotografía del DMA modificado, donde se aprecia la fuente de ES y la línea de entrada de las especies volátiles neutras. La Figura 6.2 representa un esquema del banco experimental. En el experimento, se hace pasar un caudal de CO₂ regulado con un rotámetro a través de un frasco de vidrio, donde se encuentra la muestra líquida. La corriente de CO₂ arrastra las especies volátiles neutras en equilibrio con el líquido, para introducirlas en la cámara anular del DMA, donde se mezclan con la especies protonadas liberadas por la fuente de ES, entrando así cargadas a la región de análisis del DMA.

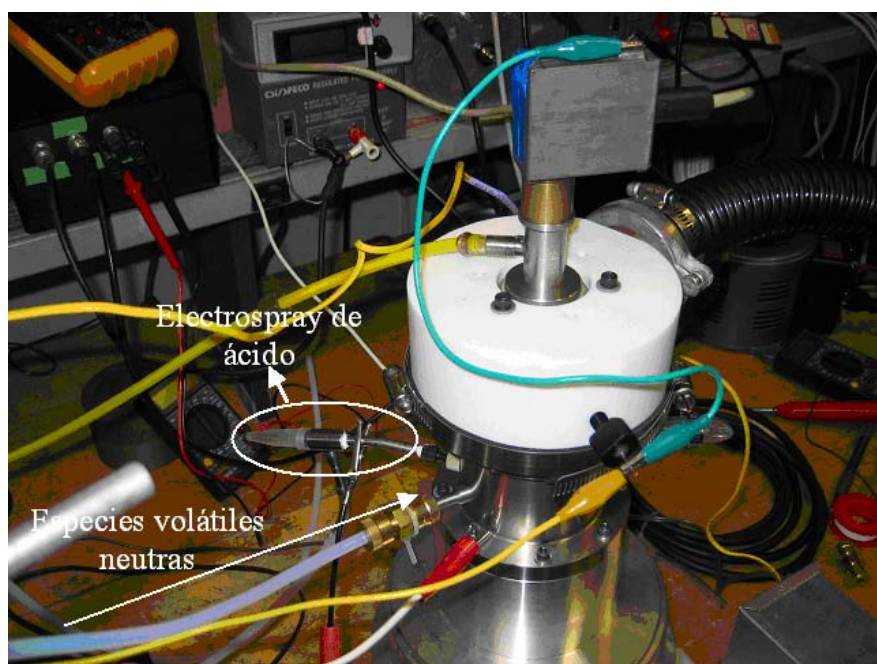


Figura 6.2: Detalle del cargador de especies volátiles acoplado a un DMA tipo Hermann.

Como primera aproximación, se tomó el espectro de movilidad de las especies protonadas generadas por la fuente de ES de ácido (blanco). Para ello, se pasó una corriente de CO_2 por toda la línea (con el frasco vacío) para finalmente arrastrar las especies protonadas hacia el interior del DMA. Se ensayaron distintos ácidos a distintas concentraciones y finalmente se obtuvo el blanco de menor complejidad con una disolución acuosa de ácido fórmico de concentración ~ 0.1 M. El experimento se realizó a temperatura ambiente. De aquí en adelante, todos los experimentos descritos, se realizaron con esta disolución de ácido.

La especie orgánica elegida para explorar el proceso de cargado fue la trioctil-amina (TOA), de peso molecular $MW = 353.68$ uma. Se introdujo una gota de $\sim 50 \mu\text{l}$ en el frasco de vidrio y se tomó el espectro de movilidad con los mismos caudales de operación que con el blanco ($Q_s \approx 1,000$ l/min, $q_a = 6$ l/min). En la Figura 6.3 se muestran los espectros de movilidad del blanco (ES del ácido), los vapores de TOA cargados por el ES del ácido y la TOA directamente *electrosprayada* a partir de una disolución de TOA en propanol. Esta fue la primera prueba que se obtuvo de que el proceso de cargado era adecuado. La identificación de los iones se lleva

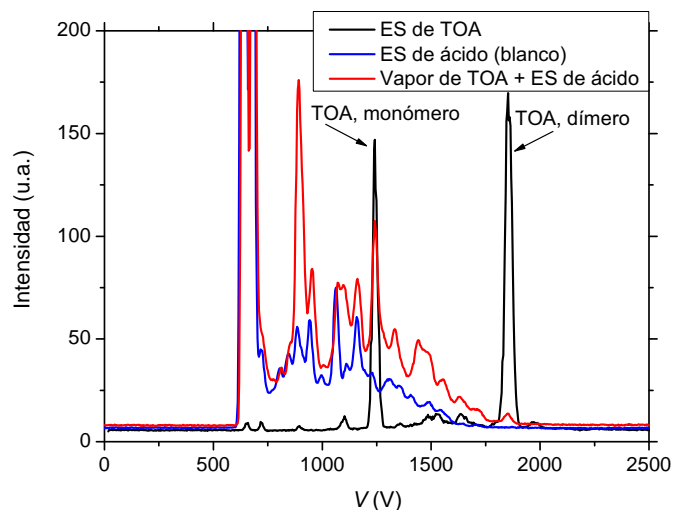


Figura 6.3: Caracterización del cargador de especies volátiles: Espectro de movilidad del TOA (ES de TOA), blanco (ES de ácido) y de los vapores de TOA cargados con el ES de ácido. Nótese que se se llega a detectar el dímero de TOA.

a cabo con un ES de una disolución TOA en propanol (línea roja). Este espectro muestra un pico dominante a 1,852 V correspondiente al dímero, un pico claro a 1,241 V correspondiente al monómero de TOA, así como otros picos de impurezas a mayor movilidad, incluyendo uno a 1,102 V y otro a 892 V. La línea negra representa el resultado de introducir los vapores de TOA en el DMA y cargarlos mezclando el flujo de TOA con los iones formados a partir del ES de ácido. Se observa claramente un pico pequeño correspondiente al dímero, así como un pico prominente correspondiente al monómero y a las dos impurezas de mayor movilidad (línea negra). Estos cuatro picos se ven claramente por encima de la línea del blanco, obtenida a partir del ES de la misma disolución de ácido sin introducir los vapores de TOA (línea azul). Nótese que para este experimento preliminar, el DMA no se sometió a un proceso de limpieza exhaustivo, lo que puede explicar el gran número de picos observados en el blanco.

Por último, se pudo inferir la movilidad eléctrica de las especies a partir del espectro de movilidad del bromuro de tetraheptilamonio (no mostrado en la figura). Los datos obtenidos fueron $Z = 1.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y $Z = 0.69 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para el monómero y dímero

del TOA, respectivamente.

En esta primera batería de ensayos del cargador con el DMA se pudo confirmar que el proceso de carga es adecuado, llegando incluso a cargar una especie volátil tan “pesada” como el dímero de TOA. Estimando asimismo sus movilidades eléctricas. Tras esta primera aproximación, se quiso profundizar en la caracterización del proceso de cargado por medio del MS.

6.2.2 Caracterización del cargador con el MS

Tras los primeros ensayos satisfactorios del cargador con el DMA se acopló al MS para continuar con la caracterización. El MS proporciona información en función de la relación masa/carga (m/z), complementaria a la movilidad eléctrica (Z) obtenida con el DMA.

El MS utilizado es un Sciex API 365 de triple cuadrupolo. Para acoplar la fuente de ES se construyó una pieza *ad hoc* colocada a la entrada del MS (Figura 6.4). La pieza es de acero inoxidable. Tiene forma de disco con tres agujeros: uno de entrada de vapores, otro de salida del exceso y uno central al que se enrosca la fuente de ES, de tal forma que el capilar de la fuente de ES queda enfrente al agujero de entrada del MS, a unos 2 cm de distancia. De esta forma, queda una cámara estanca de forma cónica, donde las especies volátiles entran y se mezclan con los iones generados con el ES de ácido. Las especies cargadas entran al sistema de vacío del MS por la acción de un campo eléctrico establecido entre la cámara de cargado y la sección de análisis del MS. Contrario al campo eléctrico, existe un flujo de nitrógeno seco con el fin de evitar la entrada de humedad al MS. Este pequeño caudal, es extraído de la cámara de cargado junto con el exceso de gas que arrastra los compuestos volátiles. En la Figura 6.5 se muestra una foto del equipo. Para confirmar la validez del cargador, se realizó un ensayo similar al descrito anteriormente en la sección 6.2.1, al hacer pasar una corriente de CO_2 a través del frasco con una muestra de TOA. El pico correspondiente a la TOA protonada ($m/z = 354.3$) aparece claramente por encima del espectro del blanco correspondiente al ácido (figura 6.6). Nótese que entre todas las especies que se generan en el ES de ácido, la única que se une a la molécula de TOA es el protón.

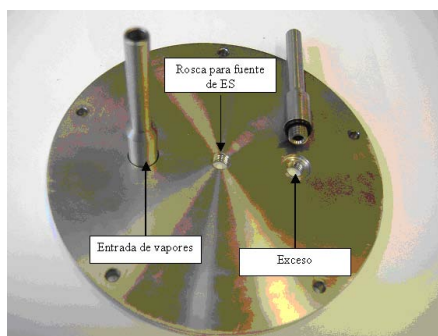


Figura 6.4: Pieza diseñada para soportar la fuente de ES, con entrada de muestra y salida del exceso.

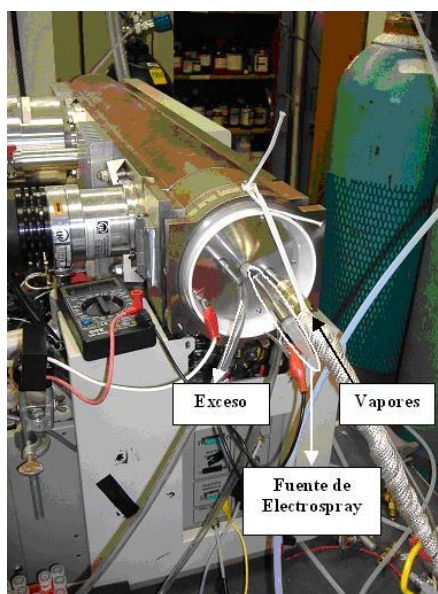


Figura 6.5: Espectrómetro de masas con el cargador de electrospray acoplado.

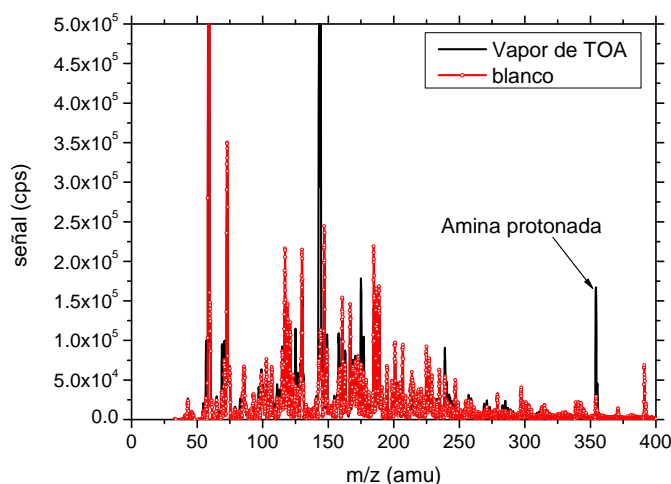


Figura 6.6: Espectro de masas en el que se aprecia el pico correspondiente a la TOA protonada ($m/z = 354.3$) por encima del blanco.

Esto simplifica tremendamente la interpretación del espectro. Por otro lado, se han detectado en el aliento compuestos orgánicos volátiles en concentraciones en el rango de ppm-ppb [Critchley *et al.* (2004)]. El siguiente paso en la caracterización del sistema, es la determinación del umbral de sensibilidad para determinar si el sistema es potencialmente válido para detectar especies volátiles en concentraciones traza, presentes en el aliento.

6.2.2.1 Sensibilidad del MS

Para determinar el umbral de sensibilidad del cargador-MS se utilizó una segunda fuente de ES colocada aguas arriba de la cámara de carga y conectada a ella a través de un tubo de Teflon. Con esta segunda fuente se genera un ES a partir de una disolución de concentración conocida de TOA en metanol. Se puede estimar el caudal que asciende por el capilar ($Q_{capilar}$) a partir de la expresión de Poiseuille, que relaciona la diferencia de presión (ΔP) que genera el flujo, la viscosidad (η) del líquido,

el radio (r) y la longitud (L) del capilar

$$Q_{capilar} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\eta L} \quad (6.1)$$

Donde $\Delta P \sim 2\gamma/r$, siendo γ la tensión superficial del líquido. Así, se obtiene un valor de $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ l/s. Multiplicando este caudal por la concentración de disolución de TOA se obtiene directamente el flujo (mol/s) de TOA que se está liberando a la cámara del ES. Dicha cámara está calefactada para favorecer la evaporación de las gotas de metanol, liberando así los iones de TOA. Estos iones ceden su carga presumiblemente a la cámara metálica, quedando así las especies neutras. Estas especies neutras son finalmente arrastradas con una corriente de CO_2 regulada por un rotámetro a través del tubo de Teflon hasta la cámara de cargado. A partir del caudal de arrastre, se calcula el número de moles de CO_2 por unidad de tiempo. La relación, mol de amina/mol de CO_2 , da la concentración de TOA que llega a la cámara de cargado.

Así, la concentración de amina se aumentó sistemáticamente hasta que el pico de la amina protonada se detectó por encima del blanco. En la Figura 6.7 se observa que la concentración umbral detectada es de 4.2 partes por trillón, ppt (línea roja), con una relación señal/ruido de ~ 1.8 . Este valor de sensibilidad es comparable al que poseen los perros [Walker *et al.* (2003)] y otras técnicas de espectrometría de masas para compuestos de menor peso molecular [Lindinger *et al.* (1998)]. En la Figura 6.8 se representa la intensidad de la señal a $m/z = 354.3$ en función del tiempo. Durante los 3 minutos del experimento el ES de TOA se enciende y apaga tres veces. Se observa que la detección es inmediata tras encender el ES y que la señal vuelve a decaer al nivel del blanco tras apagar el ES. Con este experimento se demuestra que el proceso de detección de TOA es exclusivamente debido a la generación controlada con la fuente de ES y no puede ser atribuida a otros efectos, como por ejemplo, la contaminación de la línea. Por lo tanto, se ha demostrado en esta sección, que el sistema está ampliamente capacitado para detectar compuestos volátiles en concentraciones traza en el aliento, en cuanto a términos de sensibilidad se refiere.

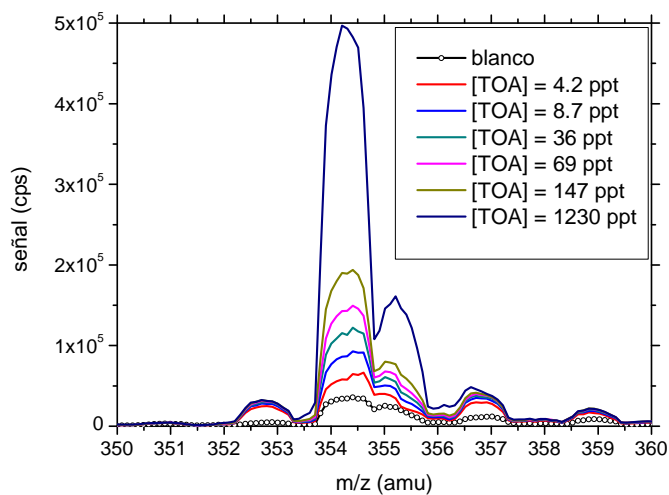


Figura 6.7: Umbral de sensibilidad del MS para la TOA. El pico correspondiente a la amina protonada ($m/z = 354.3$) se observa por encima del blanco (línea de puntos) a una concentración de 4.2 ppt (línea roja) con una relación señal/ruido de ~ 1.8 .

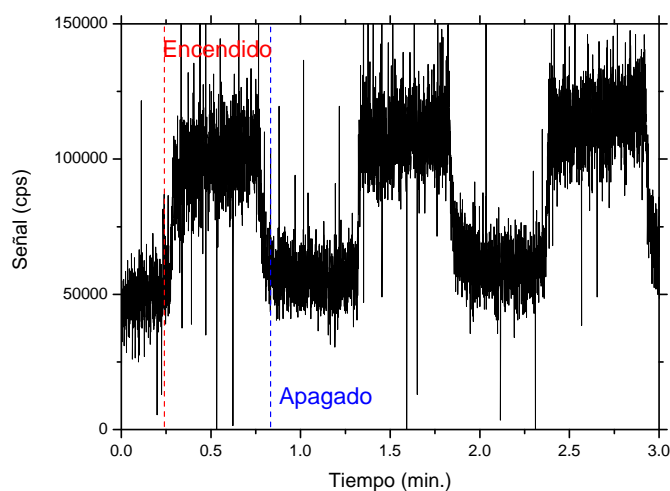


Figura 6.8: Intensidad del pico a $m/z = 354.3$ en función del tiempo. Nótese cómo aumenta la señal al encender el ES de TOA y cómo decae inmediatamente al apagarlo.

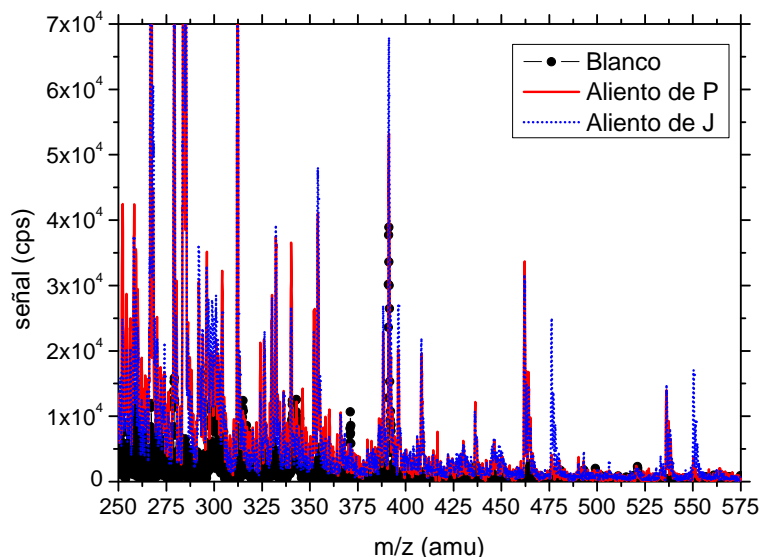


Figura 6.9: Espectro de masas del aliento de dos individuos sanos. Nótese que se observan claramente picos por encima del blanco hasta 550 uma.

6.2.3 Análisis del aliento: detección de especies pesadas

Una vez confirmada la sensibilidad del equipo, se analizó el aliento de dos individuos sanos. En el experimento se toma un blanco correspondiente al ES de ácido, pasando una corriente de CO₂. Posteriormente, el individuo sopla a través del tubo de Teflon. Antes de llegar a la cámara de cargado, el aliento se hace pasar por una “trampa fría” mantenida en hielo para evitar la condensación de agua en la línea y en la cámara de cargado. En la Figura 6.9 se muestra parte del espectro tomado a los dos individuos sanos, junto con el blanco. La región por debajo de 250 uma (no mostrada) tiene gran cantidad de picos tanto de los dos individuos como del blanco. Sin embargo, se observa gran cantidad de picos correspondientes a especies pesadas por encima del blanco, llegando a pesos moleculares por encima de 550 uma. Nótese además las diferencias en el espectro de P y J. La siguiente es una lista de los picos dominantes (en uma): 46.04, 70, 73.9, 76, 79.9 (sólo P), 162 (P domina), 180.2 (P domina), 224.2 (P domina), 231.1, 258.2, 267.2 (J domina), 270.1, 279.2, 284.3, 312.2, 326.4, 330.1, 332.2, 336.5 340.1, 352.1, 354.2, 388.2, 391.2, 396.3, 408.1, 462, 476 (sólo J), 536.3,

550.3 (sólo J). Varios picos menores se aprecian igualmente por encima del blanco.

En cuanto a la caracterización de los picos observados, puesto que no se han llevado a cabo análisis MS/MS, sólo se puede aportar información preliminar sobre la naturaleza de los iones detectados. Por ejemplo, de 20 aminoácidos buscados, tan solo dos picos se encuentran dentro de 0.1 uma del ion protonado esperado (ácido aspártico y glicina). Por otro lado, el pico de mayor peso molecular bien definido (1,600 cps) aparece a 590.144 uma, que podría corresponder al hierro heme protonado ($C_{32}H_{29}FeN_4O_4$, 589.15 uma). El pico que aparece a 270.1 uma (22,000 cps) puede corresponder a los iones protonados de: $C_{10}H_{15}N_5O_4$ (2'-Desoxiadenosina) o $C_{11}H_{15}N_3O_5$ (N_4 -Ac-2'-Desoxicitidina), ambos estrechamente relacionados con los nucleósidos.

Sorprendentemente, un considerable número de picos menores corresponden (dentro de 0.1 uma) a nucleósidos y desoxinucleósidos protonados: adenosina, desoxiadenosina, guanosina, desoxiguanosina, 5-metiluridina, timidina, uridina, citidina y desoxicitidina. Nótese, no obstante, con esta última excepción, que el asignamiento de los picos es altamente incierto. Por ejemplo, el pico que se observa a 231.1 uma podría corresponder a $C_{13}H_{10}O_4$ (230.05); $C_{11}H_{18}O_5$ (230.11); $C_{13}H_{14}N_2O_2$ (230.10); $C_{14}H_{14}O_3$ (230.09); $C_{12}H_{14}N_4O$ (230.116); $C_{12}H_{10}N_2O_3$ (230.07) y $C_{17}H_{10}O$ (230.07), cada uno de los cuales podría además estar relacionado con varios compuestos químicos.

6.3 Discusión

A pesar del enorme potencial del análisis del aliento como herramienta en el diagnóstico de enfermedades de manera no invasiva, esta técnica no ha conseguido implantarse de manera masiva en los hospitales. Esto se debe básicamente, a la ausencia de estudios que correlacionen adecuadamente la presencia de ciertos compuestos con el estado de salud del paciente. Por ejemplo, en [Phillips *et al.* \(1999\)](#), se lleva a cabo un estudio para caracterizar los compuestos químicos presentes en el aliento de individuos sanos e individuos con cáncer de pulmón. Siguiendo la técnica general de GC/MS, se identifican más de 20 especies volátiles distintas que ayudan a discriminar la presencia de cáncer de pulmón a un nivel de probabilidad del $\sim 70\%$. Sin embargo, concluye que

es necesario llevar a cabo más estudios para poder correlacionar de manera más fiable la presencia de bio-marcadores en el aliento con la enfermedad.

Esto contrasta con otros estudios llevados a cabo con perros, que apuntan el éxito que tienen los perros en oler e identificar la presencia de tejidos cancerosos de pacientes en un estadio temprano de la enfermedad [McCulloch *et al.* (2006); Willis *et al.* (2004)]. Tras el éxito para detectar cáncer de piel [Church y Williams (2001); Pickel *et al.* (2004); Williams y Pembroke (1989)], una técnica más general basada en olfatear el aliento, puede identificar cáncer de pulmón a un nivel de probabilidad del $\sim 99\%$ [McCulloch *et al.* (2006)]. De modo que cabe preguntarse, ¿qué es lo que huelen los perros que ofrece esa huella tan fiable de la enfermedad, y por qué ha escapado a las técnicas convencionales de análisis del aliento?

Por otro lado, entre toda la literatura revisada de análisis del aliento, las especies detectadas con las técnicas tradicionales tienen pesos moleculares por debajo de los 220 uma. Además, la relación señal/ruido en estos casos es prácticamente la unidad. Esto contrasta con el espectro obtenido en este estudio (Figura 6.9), en el que se observan picos de hasta 550 uma, varios órdenes de magnitud por encima del blanco. Esto sugiere que los perros hacen uso de esta información en el diagnóstico de enfermedades y podría explicar por qué las técnicas analíticas convencionales no han tenido el mismo éxito.

Una de las razones por las que aparentemente no se han detectado con anterioridad vapores pesados en el aliento, es porque este parece ser el primer estudio del aliento que se realiza combinando un cargador eficiente con un APCI-MS comercial. Estos instrumentos han alcanzado gran sensibilidad usando caudales de muestra relativamente altos (0.5-1 l/min) y sistemas de enfoque por radio-frecuencia efectivos en la región que separa la etapa a presión atmosférica del sistema de vacío del MS. Por otro lado, en la técnica más extendida de análisis del aliento (GC/MS), los vapores entran al MS neutros y se cargan por impacto electrónico en el sistema de vacío. Este método da lugar a la fragmentación de las especies, y por lo tanto, no es válido para detectar grandes moléculas de muy baja volatilidad.

Existe otra técnica conocida como PTR (*proton transfer reaction*), en la que los vapores neutros se mezclan con protones solvatados en un flujo relativamente rápido y

en condiciones de baja presión. Con esta técnica se han llegado a detectar concentraciones del orden de ppt, pero tan solo para especies relativamente ligeras (< 200 uma) [Lindinger *et al.* (1998)].

Una posible explicación de por qué los vapores se cargan más efectivamente con la técnica aquí descrita, es que el proceso de carga se da a presión atmosférica, como consecuencia, existe mayor concentración de agentes protonadores y los tiempos de residencia son mayores.

Para concluir, la observación de compuestos volátiles pesados presentes en el aliento con una gran relación señal/ruido y una clara variabilidad entre individuos, es de considerable interés. Aunque su mera existencia no implica necesariamente que sean biológicamente relevantes, este descubrimiento tan solo puede ampliar, la ya de por sí, rica información que proporciona hoy en día el análisis del aliento.

Por otro lado, contrasta la alta fiabilidad del perro para detectar cáncer de pulmón, con la inferior precisión de los estudios realizados con GC/MS basados en vapores ligeros. Los datos aquí presentados sugieren que el perro dispone de la sensibilidad suficiente para detectar los vapores pesados del aliento, explicando así la superioridad del perro en el diagnóstico de cáncer respecto de las técnicas analíticas convencionales.

Capítulo 7

Conclusiones finales

Intentar medir lo que nunca antes se ha podido medir es un ejercicio arriesgado, sin embargo, en este sentido, es justo concluir que en el transcurso de esta Tesis Doctoral se han alcanzado importantes hitos en el desarrollo de instrumentación para la caracterización de iones.

Los DMAs han servido a la comunidad científica durante décadas, sin embargo, nuevas aplicaciones potenciales de estos instrumentos, exigen la extensión de medida al rango nanométrico con alta resolución. Para ello, estos instrumentos han de cumplir con estrictos requerimientos de diseño y fabricación. También, deben ser capaces de operar a altos números de Reynolds en régimen laminar (DMAs supercríticos). Esta Tesis Doctoral ha contribuido al desarrollo de tres DMAs supercríticos de alta resolución. A continuación se detallan los logros más importantes conseguidos con cada uno de ellos.

- **DMA de Rosser.** Entre las características más importantes de este instrumento destaca su geometría convergente en la región de clasificación. La conclusión fundamental del estudio numérico sobre este DMA es que, a pesar de que la geometría convergente retarda la transición a la turbulencia, aparecen inestabilidades en el flujo debido a desviaciones de este (flujo radial) respecto del modelo ideal (flujo axial), que pueden deteriorar la respuesta del instrumento. Este resultado fue corroborado experimentalmente por Fernández de la Mora, quien

propuso un nuevo diseño con un ángulo de convergencia y una longitud de la región de clasificación menores, con él alcanzó una mejor resolución que con el modelo original. En un trabajo posterior, Fernández de la Mora logró una resolución de 25 con iones de 1.44 nm de diámetro con un DMA de Rosser de la geometría propuesta y una columna de clasificación de 9.7 cm de longitud [Rosser y Fernández de laMora (2005)]. El excelente resultado de resolución obtenido con iones permite aventurar valores de resolución de este instrumento igualmente buenos para nanopartículas de hasta 100 nm (esta hipótesis no ha sido aún confirmada experimentalmente). Así, el DMA de Rosser se convierte en un potencial competidor de los actuales nano-DMA (TSI 3085). En general, los nano-DMA se utilizan para clasificar partículas en el rango de 3 a 100 nm, con una resolución en el rango nanométrico muy inferior a la del DMA de Rosser.

El estudio numérico sobre el DMA de Rosser ha dado lugar a una comunicación oral en el congreso internacional *European Aerosol Conference* 2003 [Martínez-Lozano y Hontañón (2003)]. El estudio experimental de Rosser y Fernández de la Mora se incluye en el Anexo A de esta memoria.

- **DMA Isopotencial.** Este instrumento incorpora un nuevo concepto de clasificación por movilidad eléctrica, gracias al cual se consiguen evitar las pérdidas electroforéticas de iones. Con una segunda versión optimizada del DMA original [Labowsky y Fernández de laMora (2005)], se han alcanzado valores de resolución de hasta 77 con iones de 1.44 nm y Reynolds $\sim 47,000$. Otros aspectos destacables del DMA Isopotencial son su sencillez de fabricación y su pequeño tamaño. Como resultado se obtiene un instrumento de gran precisión mecánica y bajo coste de fabricación. El DMA Isopotencial se presenta como un instrumento ideal para acoplarlo a otro DMA (DMA en tándem) y de esta forma, continuar la caracterización de los iones aguas abajo.

Las actividades experimentales en relación con el DMA Isopotencial se han presentado en dos congresos internacionales: *European Aerosol Conference* 2004 y 2005 [Martínez-Lozano *et al.* (2004, 2005)]. El estudio experimental de validación del prototipo original ha dado lugar a una publicación [Martínez-Lozano *et al.* (2006)], incluida en el Anexo B de la memoria. En la actualidad, se está preparando un nuevo manuscrito sobre las actividades experimentales y

numéricas en relación con el prototipo optimizado, para su publicación en una revista internacional.

- **DMA *Río Arriba*.** Este DMA fue concebido para alcanzar altos números de Reynolds con una capacidad de bombeo moderada. El DMA *Río Arriba* incluye en su diseño numerosos aspectos novedosos con el fin de mantener el flujo laminar, minimizar la caída de presión y evitar efectos no ideales en la resolución del instrumento. Esta Tesis Doctoral ha contribuido al desarrollo de un prototipo optimizado del DMA *Río Arriba* con un factor de recuperación de presión del 70% para Reynolds $\sim 60,000$ y flujo subsónico. Asimismo, se ha operado este prototipo en condiciones de flujo transónico lográndose una resolución récord de 106 (próxima a la resolución máxima teórica) con iones de 1.44 nm y Reynolds $\sim 62,000$. Los resultados obtenidos con el DMA *Río Arriba* evidencian la pérdida de resolución del instrumento, debido a la propagación de perturbaciones del flujo turbulento a la región de clasificación aguas abajo. Este efecto fue objeto de un estudio específico, en el que varios DMAs se operaron en condiciones de flujo subsónico y transónico, el cual corroboró la hipótesis anterior. Así, se han podido explicar (al menos en parte) las discrepancias existentes entre los valores de resolución medidos experimentalmente y los valores teóricos, que se observan comunmente en DMAs convencionales, en los que el flujo es subsónico. El éxito del DMA *Río Arriba* se debe tanto a las peculiares características de su diseño como a la excelente precisión alcanzada en el mecanizado y posterior montaje del instrumento en la empresa madrileña RAMEM, S.A. Como contrapartida, el DMA *Río Arriba* es un instrumento cuya fabricación es lenta y cara y, además, es difícil de manejar. Así, su montaje, desmontaje y cambio de piezas, requiere la intervención del fabricante.

Las actividades numéricas y experimentales sobre el DMA *Río Arriba* se han presentado en dos congresos internacionales: *European Aerosol Conference* 2004 y 2005 [[Hontañón et al. \(2004\)](#); [Martínez-Lozano y Fernández de laMora \(2005a\)](#); [Ramiro et al. \(2004\)](#)]. El estudio experimental del DMA *Río Arriba* y el trabajo sobre el efecto de la radiación acústica en la resolución de los DMAs han dado lugar a dos publicaciones [[Martínez-Lozano y Fernández de laMora \(2005b, 2006\)](#)]. Estas se incluyen, respectivamente, en los Anexos C y D de esta

memoria. Igualmente, se está preparando otro manuscrito que recoge el estudio numérico de los DMAs de Rosser y *Río Arriba*.

Además de lo expuesto anteriormente, también se ha investigado el uso de ES, DMA y MS en el análisis del aliento humano. A continuación se resumen los principales logros.

- **Carga de especies volátiles mediante ES.** Se ha explorado una nueva técnica para el análisis de especies volátiles de alta resolución basada en: un ES para la generación de iones de las especies volátiles, un DMA y un MS. Se ha demostrado la viabilidad del proceso de carga y detección basados en ES/DMA y ES/MS, con un compuesto orgánico de referencia de peso molecular 354.3 uma. En particular, con la técnica ES/DMA se ha llegado a detectar el dímero de la especie de referencia. Asimismo, se ha determinado la sensibilidad de la técnica ES/MS, siendo esta del orden de $4 \cdot 10^{-12}$ (ppt). Esta última se ha aplicado con éxito al análisis de especies volátiles presentes en el aliento humano. Sorprendentemente, se han detectado compuestos de peso molecular superior a 550 uma, mientras que el peso molecular del compuesto más pesado detectado con otras técnicas, que aparece en la literatura, es inferior a 220 uma. Por otra parte, mientras que la relación señal/ruido de la mayoría de los picos observados con otras técnicas es prácticamente igual a la unidad, la intensidad de muchos de los picos observados con la técnica ES/MS es varios órdenes de magnitud superior al ruido.

Por último, cabe destacar el éxito obtenido en la detección de cáncer en estadios tempranos utilizando perros. Estos, son capaces de detectar biomarcadores presentes en el aliento de los pacientes. La fiabilidad de esta técnica contrasta con la técnicas analíticas convencionales, cuyo nivel de fiabilidad es inferior. Los resultados del análisis con ES/MS del aliento humano permiten lanzar la siguiente hipótesis: que la superioridad analítica del perro pudiera deberse a la capacidad de este animal para detectar compuestos pesados como los detectados en el presente estudio, los cuales se encuentran fuera del alcance de las técnicas analíticas convencionales.

Actualmente se está preparando un artículo con estos resultados para su publicación en una revista internacional, así como una patente de la técnica.

7.1 Actividades futuras

Entre las actividades que entroncarían con las aquí presentadas, se encuentra el desarrollo de un DMA de alta transmisión y alta resolución diseñado *ad hoc* para acoplarlo al MS. Esto se haría con el apoyo de los modelos numéricos desarrollados y validados en el transcurso de esta Tesis Doctoral.

Una vez puesto a punto el DMA, quedaría continuar con la interpretación de los compuestos observados en el aliento. Acoplando el DMA al MS sería posible interpretar el espectro de masas, altamente poblado, por debajo de 250 uma. Por encima de este valor, el MS tiene resolución suficiente como para elucidar todos los compuestos. Para la caracterización química de los compuestos es necesario operar el MS en modo tándem (MS/MS).

Por último, y en colaboración con centros clínicos, cabría la posibilidad de validar la técnica de análisis ES/DMA/MS en estudios epidemiológicos, con el fin de correlacionar enfermedades con la presencia de ciertas especies volátiles en el aliento humano.

Anexo A

Aerosol Science & Technology: Vienna-Type DMA of High Resolution and High Flow Rate. (39):1191-1200. Copyright 2005. Mount Laurel, NJ. Reprinted with permission.



Vienna-Type DMA of High Resolution and High Flow Rate

S. Rosser and J. Fernández de la Mora

Yale University, Department of Mechanical Engineering, New Haven, Connecticut, USA

A variant of the Vienna DMA (Winklmayr et al. 1991; Reischl et al. 1997) with inner and outer electrode radii of 25 and 33 mm, and a conventional trumpet inlet diameter of 97 mm has been tested. It incorporates a reduced pressure drop sheath gas exhaust system that enables reaching flow rates approaching 4000 L/min. Several new additional flow features are included to delay the transition to turbulent conditions. A cylindrical geometry with a DMA length L of 97 mm (distance between the aerosol inlet and outlet slits) is seen to keep the flow laminar up to the highest Reynolds number achieved, though showing slight signs of flow quality deterioration at about $Re = 20,000$. An equally long DMA with an inner electrode shaped as a 5° cone capped by a spherical dome remains stable up to the highest Reynolds number achieved. It is expected to continue this trend to considerably higher flow rates. Both these *long* configurations exhibit line widths close to the ideal Brownian diffusion limit, reaching FWHH of 4% for a particle mass diameter of 1 nm. A *short* DMA with an axial length L of 18 mm and an inner electrode shaped as a 5° cone capped by an ellipse of 3/2 aspect ratio remains also laminar at the highest speeds attained, and exhibits FWHH as small as 2.4%. It departs moderately from ideal behaviour at small flow rates, presumably due to its non-cylindrical geometry. More serious departures observed at high Reynolds numbers may perhaps be due to flow unsteadiness radiated into the working section by sound waves from the turbulent exhaust region. This is the first report of a DMA capable of excellent resolution at 1 nm, yet with a sufficiently wide and long working section to enable (in principle) covering the size range up to 100 nm.

1. INTRODUCTION

In recent years, various differential mobility analyzers (DMA; Knutson and Whitby 1975) have been developed for lam-

inar operation at Reynolds numbers of several tens of thousands (Eichler 1997; see also Fernández de la Mora et al. 1998 and 1999; Herrmann et al. 2000). Such high (supercritical) Reynolds numbers have been attained by reducing drastically the level of turbulence of the gas entering in the analyzing section, via conventional wind tunnel intake design, including in particular a rather large ratio of flow cross sectional areas between the last laminarization screen (defining the trumpet inlet, with a diameter D_{trumpet} and an area $A_1 = \pi D_{\text{trumpet}}^2/4$) and the working section, A_2 . In the case of a cylindrical DMA with inner and outer radii R_1 and R_2 , $A_2 = \pi(R_2^2 - R_1^2)$. As a reference, we note that $A_1/A_2 = 38.5$ in the Eichler and Herrmann DMAs. Laminar operation at such high Reynolds numbers result in an ability to greatly reduce the diffusive broadening effect, previously limiting DMA resolution in the nanometer size range (Tammet 1970; Stolzenburg 1988; Kousaka et al. 1986). This performance improvement, however, has called for either an impractically large and heavy inlet piece ($D_{\text{trumpet}} = 267$ mm to attain $A_1/A_2 = 38.5$ in a DMA with outer and inner radii of 33 and 25 mm), or for relatively small inner and outer DMA diameters (8 and 18 mm, respectively in the Herrmann and Eichler DMAs, with an inlet trumpet diameter of 100 mm). In the later case, gas speeds in the working section typically exceed 100 m/s, requiring vacuum cleaner motors with relatively high flow rate (>1000 L/min) and power (~ 1 kW). Simple considerations (section 2) show that a wider DMA section enables analyzing particles considerably larger than narrower sections. Consequently the high resolution in the nanometer range attained by the Herrmann and Eichler DMAs comes at the cost not only of a bulky trumpet and a large pressure drop, but also of a limited upper size range (particle diameter typically smaller than 20 nm).

Given this background, the present study addresses the question of how small the inlet trumpet (or the area ratio) of a DMA with conventionally wide cross section can be, while still enabling laminar operation at Reynolds numbers well in excess of 10,000, and hence high resolving powers in the nanometer range. Because turbulent transition cannot be reliably computed, the study will be strictly experimental. The direct approach of using a fixed geometry in the working section of the DMA following an inlet trumpet of variable area ratio was rejected because of the relatively high cost of each inlet piece (including the need to build also a different settling chamber and screen system for

Received 3 January 2005; accepted 31 October 2005.

This work has been supported in part by NSF grant CTS-9871885, with many contributions to prototype design and fabrication due to Emilio Ramiro and Felix Ramiro of RAMEM, and Carlos Laviada and his colleagues of LIDAX (both in Madrid). We appreciate the funding and intellectual stimulus provided by Prof. D'Alessio and Dr. Lee Anne Sgro of the University Federico II of Naples, for whom this DMA was originally built. Also the ongoing collaboration with M. Martín-Espigares E. Hontañón and P. Martínez-Lozano from CIEMAT (Madrid) on related instruments.

Address correspondence to Juan Fernández de la Mora, Yale University, Department of Mechanical Engineering, New Haven, CT 06520, USA. E-mail: juan.delamora@yale.edu

each different trumpet size). Accordingly, our strategy has been to use the same dimensions of both the working section radii and the inlet trumpet as in the widely used Vienna DMA (Winklmayr et al. 1991), while modifying their original design to maximize the flow rate of sheath gas and to delay turbulent transition. This strategy ensures preservation of the many favorable characteristics of the Vienna design for particles with diameters between 5 and 100 nm. It further aims at approaching the performance of large trumpet nanoDMAs with the limited area ratio of the Vienna design ($A_1/A_2 \sim 5$).

2. WHY A WIDER CROSS-SECTION EXTENDS A DMA'S UPPER SIZE RANGE

The main point to be made in this section is that a wide DMA such as the Vienna instrument has an inherent ability to analyze a wider mobility range (Z_{\max}/Z_{\min}) than DMAs of small cross section, such as the Eichler and Herrmann designs [Equation (9)], almost independently of the length of the instrument. Readers not concerned with the detailed reasons leading to this conclusion may proceed to section 3.

Consider for simplicity the case of a cylindrical DMA with inner and outer radii R_1 and R_2 , axial distance L between inlet and outlet slits, sheath gas flow rate Q and matched inlet and outlet aerosol flow rates $q = q_i = q_o$, with a voltage difference V between both cylindrical electrodes. The selected electrical mobility Z at its outlet is then given by Knutson and Whitby (1975) as:

$$Q/(VZ) = 2\pi L/\ln(R_2/R_1). \quad [1]$$

Because the claim is often made that DMAs of widely different dimensions can analyze particles from one or a few nm up to 100 nm or more, we will define the proper range of an instrument in terms of the maximum and minimum mobilities Z_{\max} and Z_{\min} which it can analyze *with a resolution higher than a certain minimum*. Without that *minimum resolution* constraint, it is clear from (1) that the upper or lower limit for Z are set only by the smallest value attainable of either V or Q . Hence, the voltage V could in principle be reduced to very small values to analyze high Z particles. Similarly, Q could be reduced to values as small as 0.1 L/min (see below) to analyze very small mobilities.

Highest Mobility Range

In the high Reynolds number formulation of Rosell et al. (1993, 1996), accounting only for Brownian diffusion broadening in *cylindrical* DMAs, the relative full peak width at half maximum for a monomobile aerosol of mobility Z can be written as

$$\text{FWHH}^2 = 16\ln 2(b + 1/b)D/(L^*U); \quad [2]$$

$$b = L/L^*; L^{*2} = (R_2^2 - R_1^2)^2/[2(R_2^2 + R_1^2)]. \quad [3, 4]$$

D is the diffusivity of the particles, related to their electrical mobility Z via

$$Z = eD/(kT), \quad [5]$$

where e is the elementary charge (the particles are taken to be singly charged), k Boltzmann's constant between T the absolute temperature, and U the mean fluid velocity. Equation (4) holds only when U is independent of the radial coordinate (plug flow), though suitable generalizations exist of these results for other velocity profiles (Stolzenburg 1988; Rosell et al. 1996), plane geometries (Tammet 1970), radial DMAs (Zhang and Flagan 1995) and even converging two-dimensional or axisymmetric situations (Fernández de la Mora 2002). But Equations (2–4) are representative of such broader cases, and suffice for the purposes of the present discussion. In order to offset the strong Brownian diffusion peak broadening effects in the nanometer size, we will operate our DMAs at large sheath air flow rates. Hence, the ratio q_i/Q considered in Equation (7) below is typically smaller than 1%, and the resolution is well described by Equation (2). Expressing D in terms of Z via (5) and using $Q = \pi(R_2^2 - R_1^2)U$, we find

$$Z_{\max} = \frac{eQ_{\max}L^*\text{FWHH}^2}{\pi kT(R_2^2 - R_1^2)(b + 1/b)16\ln 2} \quad [6]$$

In the case of particles or ions carrying z elementary charges, the quantity e would be further multiplied by the charge state z . Evidently, the larger Q_{\max} the higher the mobility that falls within the analyzable range.

Lowest Mobility Range

Equation (1) shows that, for a given cylindrical DMA geometry (given R_1 , R_2 and L), the smallest value of Z attainable corresponds to the largest voltage and the smallest flow rate. Brownian motion is generally relatively weak in the small mobility region, so that the main factor limiting resolution (in mechanically and fluid dynamically well designed instruments) is the ratio of aerosol to sheath air flow. When the aerosol inlet flow is close to the aerosol outlet flow, FWHH is (Knutson and Whitby 1975)

$$\text{FWHH} = q_i/Q. \quad [7]$$

In principle, the constraint that q_i/Q be smaller than a certain threshold places no direct limits on Q . In practice, however, most common detectors for nanoparticles and ions use aerosol flow rates q_i from 0.1 to 1 L/min, as insufficient sample typically results from lower aerosol flow rates. Therefore, using q_{\min}/FWHH in stead of Q in (1) we obtain

$$Z_{\min} = \frac{q_{\min} \ln(R_2/R_1)}{2\pi LV_{\max} \text{FWHH}} \quad [8]$$

The mobility ratio can hence be written:

$$\begin{aligned} Z_{\max}/Z_{\min} &= \frac{FWHH^3}{8 \ln 2} \frac{Q_{\max} e V_{\max}}{q_{\min} k T} \frac{F(R_2/R_1)}{1 + b^{-2}}; \\ F(R_2/R_1) &= L^{*2} / [(R_2^2 - R_1^2) \ln(R_2/R_1)] \end{aligned} \quad [9]$$

The group $(1 + b^{-2})^{-1}$ in (9) plays a limited role, because only the domain $b > 1$ is of practical interest. In this region, $(1 + b^{-2})^{-1}$ varies only from 1/2 ($b = 1$) to 1 ($b = \infty$). Even at $b = 2$, at which the resolution is very close to the optimal value corresponding to $b = 1$, the factor $(1 + b^{-2})^{-1}$ differs only by 20% from unity. At $b = 3$, $(1 + b^{-2})^{-1} = 0.9$. Once $b > 3$, $(1 + b^{-2})^{-1}$ approaches closely its large b asymptote. There, both Z_{\max} and Z_{\min} decrease linearly with L (or b), so that their ratio is independent of b . Similarly, provided that R_2/R_1 does not drop below 0.5, the function F is almost constant and relatively close to 1/2. This is illustrated in Table 1, computed for the case of a plug flow, where (4) applies.

Consequently, for most DMAs, the ratio $F(R_2/R_1)/(1 + b^{-2})$ may be approximated by 1/2, so that:

$$Z_{\max}/Z_{\min} \sim \frac{FWHH^3}{16 \ln 2} \frac{Q_{\max} e V_{\max}}{q_{\min} k T}; \quad (b > 2; R_1/R_2 > 0.5). \quad [10]$$

We are now in a position to compare the range of wide vs. narrow DMA sections. V_{\max} is relatively independent on cross section, and so is q_{\min} , determined by line losses and detector sensitivity considerations. Because the strong $FWHH^3$ dependence affects equally all DMAs, the only remaining advantage of wider sections is their ability to reach larger flow rates. Indeed, the maximum flow one could draw from a given DMA, even with an infinitely large pump, is limited by choked conditions at the working section. In this extreme limit Q_{\max} would be directly proportional to the cross section, while larger advantages would follow from pumps of finite capacity. As an example, with $V_{\max} = 10$ kV, $q_{\min} = 0.1$ L/min, and $Q_{\max} = 4000$ L/min, we obtain $Z_{\max}/Z_{\min} = 1.4 \cdot 10^9 FWHH^3$. Taking $Z_{\max} = 1$ cm²/Volt/s, and $FWHH = 0.1$, the largest singly charged particle analyzable would have many microns in diameter. Alternatively, coverage of the 1–1000 nm size range ($Z_{\max}/Z_{\min} \sim 2 \cdot 10^5$) is possible with $FWHH = 4.6\%$. Similarly, the 1–100 nm range ($Z_{\max}/Z_{\min} \sim 0.6 \cdot 10^4$) is analyzable at $FWHH = 1.6\%$ (3.5% if q_{\min} were 1 L/min). Such interesting characteristics will be attained by the DMA studied here.

3. DESIGN CONSIDERATIONS

As already stated, our goal is to develop a DMA with dimensions almost identical to those in the Vienna DMA (inner and outer working section radii $R_1 = 25$ mm; $R_2 = 33$ mm; trumpet inlet diameter = $D_{\text{trumpet}} = 96$ mm), but with the ability to: (1) attain much higher sheath air flow rate, and (2) to maintain the flow laminar at the correspondingly higher Reynolds numbers. (1) requires a greatly reduced pressure drop with respect to conventional designs, while (2) calls for special flow considerations to delay transition. A design implementing these goals was included in the senior project of Mr. Saul Rosser (2001), and will therefore be referred to as the Rosser DMA (not to be confused with Rosell's DMA, an earlier short version of the Vienna DMA).

3.1. Reduction of the Pressure Drop

The largest pressure drop in existing DMAs arises generally in the sheath air flow line downstream from the working section. This flow resistance is introduced intentionally upstream of the non-axisymmetric exhaust port to avoid the upstream propagation of this final asymmetry into the working section (which would be fatal to the resolution). The popular Knutson-Whitby DMA, commercialized as TSI's 3071 model, uses a perforated plate for this purpose. The Vienna DMA commercialized by Hauke uses a relatively narrow axisymmetric slit (akin to the aerosol inlet slit) between two parallel flat surfaces, connecting radially the working section to a second exhaust chamber pumped through a single radial exhaust hole on the instrument's side (Figure 1a). In spite of the narrowness of this slit, the exhaust flow rate in the Vienna DMA is limited by flow resistance on the single exhaust hole, and can be partially overcome by drilling additional symmetrically placed radial exhaust holes to complement the single one in the original instrument. By adding two such extra holes, de Juan and Fernández de la Mora (1998) were able to draw a flow of about 800 L/min through the DMA, when the inlet resistance to the instrument was eliminated by removing the inlet cover. The Eichler and Herrmann DMAs have continued this flow-restriction tradition, with two variations (Figure 1b). First, the initial flow resistance communicating the working section to the exhaust chamber is a nozzle created by widening the cross section of the inner cylinder, from $R_1 = 4$ mm to $R_{\text{nozzle}} = 5$ mm ($R_2 = 9$ mm). The strategy is similar to that in the Vienna design, but the flow in the nozzle is directed axially rather than radially, while the flow resistance is many times smaller. Because this reduced pressure drop would tend to allow propagation into the working section of part of the asymmetry present

TABLE 1
Function F defined in Equations (4, 10)

F(y)	0.5	0.487	0.452	0.4328	0.413	0.395	0.347	0.28	0.252	0.213
y	1	0.757	0.56	0.5	0.444	0.4	0.3	0.2	0.15	0.1

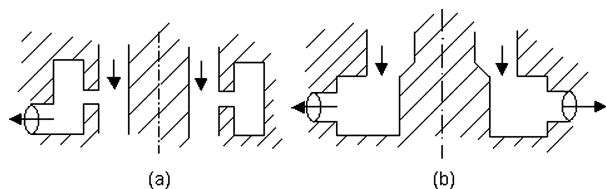


FIG. 1. Sketch of the exhaust resistances in the Vienna and Eichler DMAs. In the former (a) the downward axial flow is exhausted radially through a narrow circular slit leading to an axisymmetric exhaust chamber. The gas is finally pulled out non-axisymmetrically from this chamber through a single exhaust pipe (shown on the left). In the latter (b) the axial flow goes axially through a modest axisymmetric area reduction nozzle, entering axially into a chamber provided with 6 symmetrically spaced outlet pipes (only two are shown).

in the exhaust chamber, the asymmetry is reduced by pumping the exhaust chamber through six symmetrically placed holes. This exhaust system has been successful in maintaining a high degree of axisymmetry in the working section, as evident from the fact that FWHH values as small as 1.5% have been measured with particles with a diameter of about 1 nm. This exhaust is also able to pass a flow rate of at least 1500 L/min when powered by a strong household vacuum cleaner pump.

With this background, the main features in the exhaust system of the Rosser DMA are sketched (in inverted form) in Figure 2. First, there is a relatively minor restriction nozzle past the working section, formed by the outer cylinder and a small convergence angle (5°) on the support piece for the inner cylinder (the bullet). After a few cm downstream from the aerosol outlet slit, this channel leads into a first plenum chamber, labeled *first exhaust chamber* in Figure 2, where it is seen as a widened cavity above the working section. The sheath gas is pumped through the

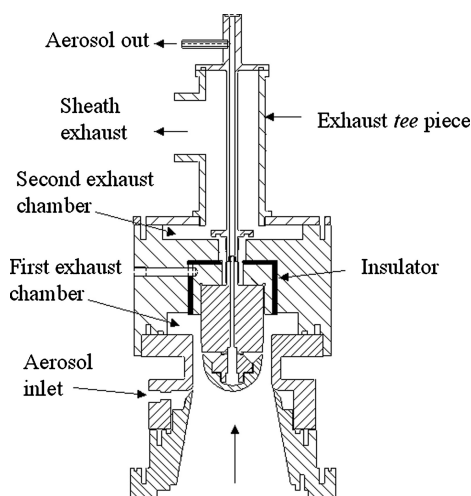


FIG. 2. Schematic of the short Rosser DMA design. The gas enters from the bottom past two laminarization screens (not shown) into the conical trumpet, flows around the bullet, enters the first exhaust chamber, passes into the second exhaust chamber through 10 exhaust holes (not shown), and exists through the exhaust tee piece, first axially and then through an exhaust line to the left.

wide port on the upper left of the figure, labeled *sheath exhaust* in Figure 2. Before the exhaust gas is forced to make this sharp bend to the left, it is moving upwards through the lower branch of the *exhaust tee* (45 mm ID). This tee originates from a *second exhaust chamber* (also marked in Figure 2), communicated with the first exhaust chamber through ten vertical holes (not shown in the figure). The second exhaust chamber simply acts as a manifold to reassemble the ten jets from these ten vertical holes into a single axial stream.

Note that at a maximal flow rate of ~ 4000 L/min, the average speed in the working section is 45.7 m/s, with a static pressure only 1.2% below the pressure at the inlet screens.

As seen in Figure 2, there are two main sources of asymmetry in the sheath flow exhaust that could conceivably propagate upstream into the working section. The first is in the ten perforations communicating the two exhaust chambers. This feature is similar to that used successfully in the Eichler and Herrmann DMAs, and incorporates more holes because the upstream resistance is greatly diminished. The second asymmetry arises in the final left turn on the *exhaust tee*. This is expected to lead to a non-axisymmetric separation of the axial flow on the lower branch of the tee. To minimize the possible upstream consequences of this asymmetric separation, an additional flow restriction is imposed at the inlet to the tee (hence the small 17 mm height of the second exhaust chamber). The aerosol exhaust line was made symmetric all the way to the end of the sheath gas exhaust system in order to minimize perturbations on the main exhaust flow.

3.2. Strategies to Delay Turbulent Transition

Increasing the Reynolds number is only a first important step to improve DMA resolution. A second essential requirement is that the flow remains highly laminar through the whole working section. This demands an inlet system capable of effectively removing preexisting turbulence, as well as avoiding transition subsequently.

Damping Ingested Turbulence

Figure 3 sketches the inlet system of the Vienna DMA, where the sheath gas enters into the plenum chamber through the left,

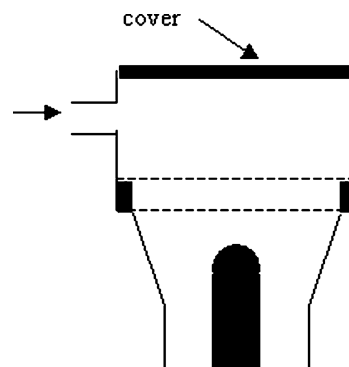


FIG. 3. Sketch of the sheath gas inlet system in the Vienna DMA.

as a jet from a tube with a much higher Reynolds number than the DMA working section. The plenum chamber into which the jet enters, the two laminarization screens shown, and the subsequent converging region serve to decrease the level of turbulence created by the jet, but they do not always dampen it sufficiently at the high Reynolds numbers of interest here. This problem was first identified by de Juan et al. (1998), who solved it by removing the cover at the top of Figure 3. As a result, the gas entered axisymmetrically directly from the atmosphere, with a greatly reduced level of initial turbulence that can be managed by the screens and convergent inlet.

The open DMA solution is evidently not suitable when one wishes to control the composition or humidity of the sheath gas, or when operating in the recirculating mode where the sheath gas exhaust is reintroduced at the inlet. An alternative simpler than de Juan's long plenum chamber containing a larger number of screens is to introduce inside the plenum chamber a cylindrical filter with a blocked top, where the gas is passed radially through the filtering medium, and redirected automatically and laminarly in the axial direction. Figure 4 includes unpublished results obtained by one of us (JFM) representing the inverse resolution FWHH obtained in Rosell's short version of the Vienna DMA, with and without this laminarization filter. The monomobile test aerosol was the tetraheptyl ammonium ion. Since it has fixed mobility, varying peak voltages were obtained by changing the flow rate of sheath gas at a fixed and relatively small aerosol flow rate. The experimental technique used will be discussed in more detail in section 4. The lack of a laminarizing filter (as in the standard Vienna DMA) leads to a dramatic resolution loss above 170 Volts ($Re \sim 2000$). For this reason, we have complemented the Rosser DMA design with an intake cover (not shown in Figure 2) similar to that sketched in Figure 3, but with the open end of a commercial car filter sitting right upstream of the first laminarization screen. Hence, the flow enters from the left into the plenum chamber, passes through the lateral filter medium

and proceeds downwards (in Figure 3; upwards in Figure 2) in an essentially axisymmetric and turbulence free fashion.

Inlet Trumpet and Laminarization Screens

The primary purpose of the screens is no longer to dampen turbulence, as this has been achieved largely by the prior filter. Their main objective is rather to create a highly uniform velocity field. The screens used are both made out of nylon and are commercially supplied by Small Parts Inc. (Miami Lakes, FL, USA; part Y-CMN35). The wire diameter is $30 \mu\text{m}$ and the open area is 27%. It is known that the flow past a screen becomes turbulent at a critical Reynolds number (based on mean velocity and wire diameter) of about 40, at which the Karman vortex system characteristic of the flow about a cylinder sets in. This condition corresponds in our DMA (screen diameter of 96 mm) to a flow rate of about 2350 L/min, smaller than the maximum flow rate we expected to achieve. A more conservative design would have made use of commercial screens available with smaller wire diameter, but these are fragile and expensive. For this reason we have taken advantage of the fact that the decay distance for screen turbulence scales with wire diameter. Hence, we have selected a screen with a relatively small wire, and have also increased the length (decreased the angle) of the trumpet to the value shown in the figure (10 degrees) with respect to that in the Vienna design. Another variation is that the conical section of the trumpet extends down to the aerosol inlet slit. The Vienna trumpet includes a final curved region that straightens the flow upstream from the aerosol inlet slit, allowing for a cylindrical segment on both the outer and the inner cylinder prior to aerosol injection. This approach has undeniable flow advantages beyond that of yielding a simple cylindrical flow field for which the analyses of Knutson and Whitby and Stolzenburg apply, so that, to first approximation, the DMA requires no calibration. The basic reasons why we have chosen to forego this straight region have been discussed by Fernández de la Mora (2002).

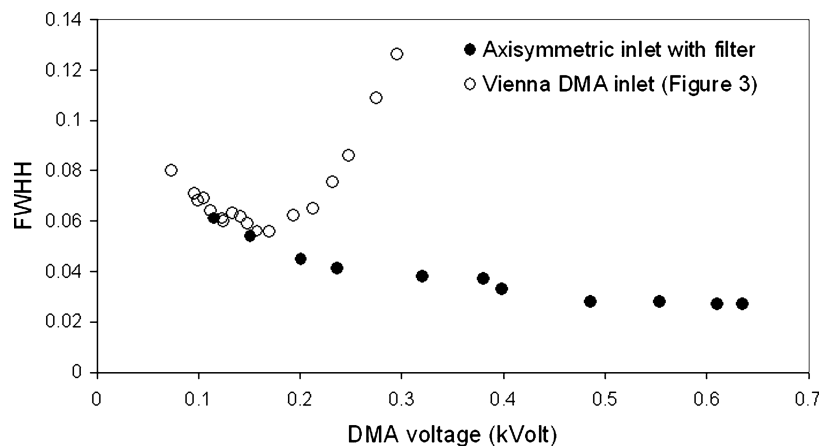


FIG. 4. Short Vienna DMA (Rosell et al. 1996). Effect of an axisymmetric inlet filter in reducing the turbulence level of the sheath air flow intake when the plenum chamber receives highly turbulent gas from a lateral inlet. Tetraheptyl ammonium ions are used as calibration aerosol.

In essence, a cylindrical region of length x leads to a relatively rapid boundary layer growth, followed by turbulent transition once the Reynolds number based on x and the mean fluid velocity reaches a critical value. x is made zero here by providing flow acceleration everywhere, either on the outer wall as seen here, or on the inner wall as discussed shortly.

Converging Inner Electrode Geometry

One unconventional feature of the DMA shown in Figure 2 is that its inner electrode (the bullet) converges at 5° . The goal is to delay transition to turbulence to much higher Reynolds numbers than is possible in non-accelerated flows (Fernández de la Mora 2002).

The first Rosser design provided also for rapid flow acceleration at the inlet of the aerosol, meant to stabilize the naturally unstable mixing region where the aerosol and the sheath air meet. This is done in an extreme fashion in Figure 2, by aligning the leading edge of the bullet with the aerosol inlet slit. However this design was found to be unsatisfactory during testing. Later numerical analysis by Martínez-Lozano and Hontañón (2003) showed an undesirably high radial component of the flow, and a Brownian diffusion broadening larger than that predicted for a cylindrical geometry of equal axial length. This feature plus the suspicion that the observed flow field would be prone to instability led us to elevate the bullet nose such that all the flow turning would occur upstream of the aerosol inlet slit. We also traded the spherical bullet nose of Figure 2 for a less abrupt elliptical shape with a 3/2 aspect ratio.

Mechanical Precision and Surface Quality

All of our prior studies with the Herrmann and the Eichler DMAs have revealed that the maximum resolution attainable with nanoparticles was not limited by Brownian motion, but by imperfect axisymmetry of the instrument. For instance, in the original tests of Eichler on his first prototype DMA, the flow appeared to remain laminar up to the maximum speed attained, but the resolution ceased to increase in any significant way above $Re \sim 10^4$. The smallest FWHH obtained by Eichler (1977) was 1.8%. However, Liedtke (1999) later reported a better value, approaching 1.5% on the same DMA. By patiently modifying the centering of the inner electrode (the bullet) via preferentially

pressing some of the screws holding it to the outer cylinder, he further proved that the resolving power was not limited by flow instability, but by slight imperfections in the instrument's axisymmetry. This interpretation is confirmed by the fact that the highest DMA resolutions reported to date (FWHH = 1.1% in Ramiro et al. 2004; FWHH = 0.94% in Martínez-Lozano and Fernández de la Mora 2005b), correspond to an instrument built with precision standards never achieved before. Knutson (1971) had considered this effect theoretically. It follows from his calculations that a small relative eccentricity ε in the parallel axes of the two cylinders leads approximately to twice the relative widening of the transfer function. In this study we wanted to be able to exclude mechanical imperfections as possible sources of non-ideal performance, and this motivated contracting the fabrication to a company with experience in high precision manufacturing of scientific instrumentation (RAMEM). Rosser's original drawings were accordingly modified at RAMEM under Yale contract with the goal of meeting the highest standards possible of centering. We shall see that the best resolving power obtained here is inferior to those attained previously with conventional fabrication methods. Accordingly, these efforts served only the purpose of giving assurance that the source of imperfect performance was not lack of mechanical precision. All wet surfaces were highly polished to mirror quality. With the exception of the curved parts of the bullet, they had all been previously ground and then polished.

4. EXPERIMENTAL

Three bullet shapes were investigated in detail. Their characteristics are summarized in Table 2. All have a base radius of 25 mm at the point where the sampling slit is located, which rests on a conical support piece with a 5° semi-angle. All bullets are conical with a semi-angle of either 5° or 0° , with the cone being crowned with a continuous slope with an ellipse with an aspect ratio of either 1.5/1 or 1/1. The longer bullets were matched with a longer outer cylinder piece, such that the distance L between the inlet and the outlet aerosol slits was 97 mm. The short bullet had $L = 18$ mm. As already noted, an additional short bullet with $L = 18$ mm and a highly accelerated configuration was briefly tested initially and then discarded. We shall later see

TABLE 2
Main characteristics of the 3 bullet geometries studied

Bullet	L (mm)	Cone semiangle	Inlet slit is at	Ellipse a/b
Short	18	5°	4 mm downstream tangency ^a	1.5/1
Long cone	97 ^b	5°	14 mm downstream bullet nose	1/1
Long cylinder	97 ^b	0	14 mm downstream bullet nose	1/1

^aThe aerosol inlet slit is defined by the sharp-edge end of the trumpet piece, and is horizontally aligned 4 mm downstream of the tangency point between the ellipse and the cone.

^bThe initial dimensions were 14 mm longer, and the inlet slit was aligned with the bullet nose. But the bullet support piece was subsequently elevated by 13 mm to reduce flow acceleration at the aerosol inlet slit.

that rejection of this highly accelerated geometry was not entirely justified, as the more slender bullets did not result in large performance improvements.

The test aerosol was the tetraheptyl ammonium ion produced by electrospraying (Fenn et al. 1989) a dilute alcohol solution of tetraheptyl ammonium bromide into dry air. The electrical mobility of this ion in air is $0.96 \text{ cm}^2/\text{Volt/s}$ (Gamero-Castaño and Fernández de la Mora 2000), with a corresponding mobility diameter of 1.44 nm , and an actual diameter of about 1 nm once the size of the gas molecules is subtracted (Tamm et al. 1995). A fixed flow rate of dry air ($1\text{--}4 \text{ L/min}$) was metered in a rotameter, went through the electrospray chamber where it entrained a variety of ions and clusters, and passed into the DMA through a metallic tube (5 mm ID). The most mobile positive ion formed (tetraheptylammonium⁺), can be easily distinguished from all other ions present in the mobility spectrum, and was used for most tests. The sheath gas was generally ingested from the atmosphere of the laboratory through a filter inside the inlet chamber, went through the DMA and was sucked at its exit port through one or two vacuum cleaner pumps. Its flow rate was controlled by powering the pumps with variable voltage transformers. The aerosol flow out of the DMA was sucked with a separate small pump through a valve and a rotameter. It was regulated at the same value as the aerosol inlet flow, also assuring that the sheath gas inlet and outlet flows were matched. The sheath air flow rate was not measured. We can however obtain a fair estimate of its value from the known electrical mobility Z by assuming that the non-cylindrical shape of the inner electrode does not alter drastically the validity of (1) based on the exit inner radius of 25 mm . This assumption leads to a constant correction factor (close to unity) on the inferred sheath air flow rate (Reynolds number), and its effect on our conclusions on flow stability and resolution are relatively minor. A computed value for this correction factor is provided by Martínez-Lozano and Hontañón (2003).

Experimentally we first establish the electrospray and the aerosol flow rate. We then fix the smallest sheath gas flow rate to be tested, and scan (linearly in time) relatively fast over the voltage until hitting the first peak. The aerosol flow rate is subsequently reduced to the smallest value at which a clear peak can be discerned, such that the ratio q_i/Q is typically below 1% . The scanning speed is then reduced such that each peak is typically scanned in about 10 s (the response time of our detector is 1 s). The detector is an electrometer (supplied by Lazcano Inc., Madrid, Spain) connected to a wire supported by a pair of sapphire washers on the axis of the DMA. This collector wire is biased, generally by 9.5 Volts with respect to the bullet potential, and extends into the bullet interior up to the vicinity of the sampling slit. Most of the ions are hence effectively precipitated into the wire and sensed. Once the peak appears and is recorded by a data acquisition system, the output of the variable voltage transformer is modified manually to increase slightly the flow rate until the peak is traced backwards (this backward trace is subsequently deleted from the data file, and is not used for DMA evaluation). The voltage scan continues, and shortly after

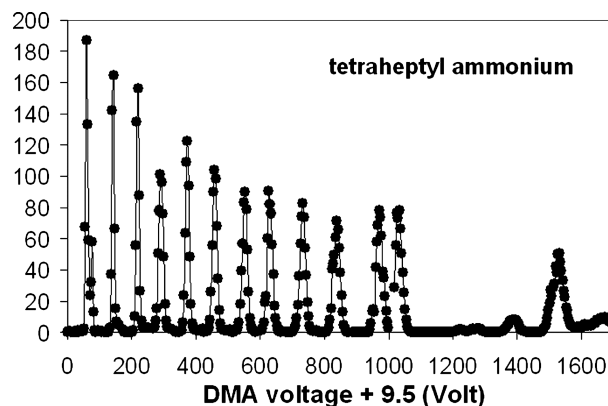


FIG. 5. Typical series of ion current versus DMA voltage yielding the resolution of the short DMA. The first 12 peaks are for tetraheptylammonium⁺ at different sheath gas flow rates. The 12th peak and succeeding ones are for a fixed flow rate, and correspond to the most mobile ions produced by the electrospray.

the same peak reappears at a higher voltage. The process of capturing the peak of a fixed ion at increasing flow rates is continued until the maximum speed is attained. At this point we may allow the scan to continue to see beyond the first ion in the mobility spectrum. A typical such test is shown in Figure 5. From each of the peaks recorded we obtain the mean DMA voltage and its standard deviation via a (generally excellent) Gaussian fit. The corresponding series of pairs (FWHH, V_{DMA}) represents a performance curve, such as those shown in Figure 4.

Note finally that this DMA characterization procedure differs from the more common technique based on the use of two DMAs in tandem, where the DMAs are typically run at fixed flow rate, while the particle size is varied by altering the voltage in the first DMA. In contrast, we rely on one or two monomobile ions produced by the electrospray, and change the flow rate at constant particle size rather than vice versa. This method yields the transfer function of the DMA directly, but is limited by the fact that strictly monomobile standards larger than 2 nm are not available.

In order to minimize ion losses associated to voltage jumps in the aerosol lines, and because our detector is grounded, we operate with the electrospray chamber and the outer DMA electrode all connected to the high voltage source. This is a very dangerous scheme that should never be practiced without extraordinary precautions (such as shielding the whole setup and limiting the high voltage current with a large resistor). The electrospray needle is connected to a low power high voltage supply (Emco; controlled manually) without a ground reference. Its negative lead is connected to the outer DMA electrode, and its positive lead connected to the electrospray needle. This system keeps the potential difference driving the electrospray fixed as the DMA voltage is scanned.

5. RESULTS

Our results will be reported mostly in the form of FWHH curves vs. DMA voltage. We have explored a number of features

of the DMA, including not only the effect of sheath gas and aerosol flow, or the ion size, but also the effectiveness of the inlet and exhaust system in laminarizing the flow and in preserving its axisymmetry.

5.1. Short Bullet

The entry flow effect was investigated by either using the inlet case with its filter, or by removing the case and supporting the DMA on the open end of a filter sucking the gas directly from the atmosphere. The effect of adding the inlet case was very slightly negative. The best performance obtained was $\text{FWHH} = 2.4\%$, which represents a modest improvement over the prior results of de Juan and Fernández de la Mora (1998) with a short variant of the Vienna DMA. This is surprising, given the higher concentricity and flow rate of the present DMA.

As already indicated, one issue of interest is whether or not asymmetries due to flow separation on the 90 degree bend at the outlet of the sheath gas line have a negative influence on resolution. This was studied by introducing copper wool to create a pressure drop on the axial outlet line preceding the bend, with results shown in Figure 6. One sees a considerable (though not dramatic) increase in the maximum speed (voltage) allowed by the resistance-free case (closed circles). But the resolution is actually worse (FWHH of 2.7% vs. 3.1%). It is hence clear that the tee in the exhaust system introduces an asymmetry in the sheath gas flow. It would probably be wise to create a throat between the exit in the tee and the chamber where the ten sheath air tubes exhaust, and to shorten considerably the tee following it.

5.2. Long Bullets

Figure 7 shows a typical mobility spectrum of tetraheptyl ammonium ions taken with the long converging bullet. The bullet is at 9.5 Volts, while the horizontal axis is the voltage of the outer cylinder. Although the (mass) diameter of the most mobile ion is of only 1 nm and this long DMA has approximately the same range as the commercial Vienna DMA (Hauke), its rather high resolution is striking. Earlier efforts to analyze tetraheptyl ammonium ions with a Hauke DMA of comparable length

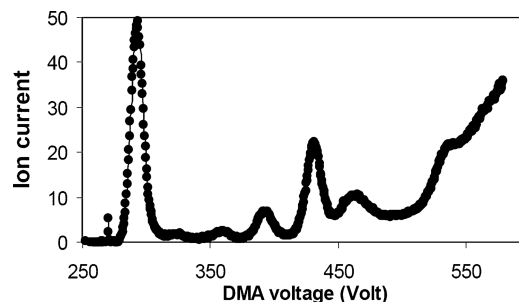


FIG. 7. Mobility spectrum of tetraheptyl ammonium ions taken with the long converging bullet.

gave considerably wider peaks, with FWHH of at best 9% (Ude and Fernández de la Mora 2000). The difference is mostly attributable to the better laminarization and the much higher flow rate attained here.

Figure 8 offers a comparison of the performance of the three bullets tested, including a theoretical reference accounting only for diffusion broadening and valid for a long and strictly cylindrical bullet [Equations (1), (2), and (5)]. The theoretical line is also approximately valid for a short cylindrical bullet. It is interesting to note that the best performance at voltages below 220 Volts is associated to the long cylindrical bullet. The probable reason is that convergence tends to increase Brownian broadening, as shown by Martínez-Lozano and Hontañón (2003). At voltages above 240 Volts the long cylindrical bullet performs better than the long conical bullet. This indicates that the quality of the flow is better in the conical than the cylindrical bullet (presumably thanks to the stabilizing effect of the accelerated flow). The data sets for the two long bullets include at higher voltages data associated to the less mobile dimer ion of tetraheptyl ammonium bromide. Using equation (1) with $Z = 0.96 \text{ cm}^2/\text{Volt/s}$ for the monomer ion data and a DMA length of 97 mm we find $Q \sim 3800 \text{ L/min}$ at $V = 290 \text{ Volts}$. This corresponds to a Reynolds number based on the mean velocity and $R_2 - R_1$, $\text{Re} = Q/[\pi \nu (R_2 + R_1)] = 23,300$ (ν is the kinematic viscosity of air). These numbers represent an increase by a

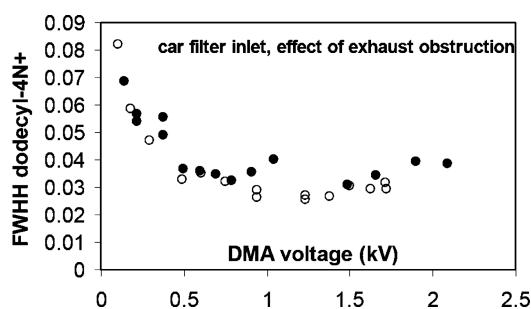


FIG. 6. Effect of asymmetry introduced by the 90-degree bend at the outlet of the sheath gas line on DMA resolution. The open symbols eliminate this asymmetry by introducing a resistance on the axial line preceding the bend.

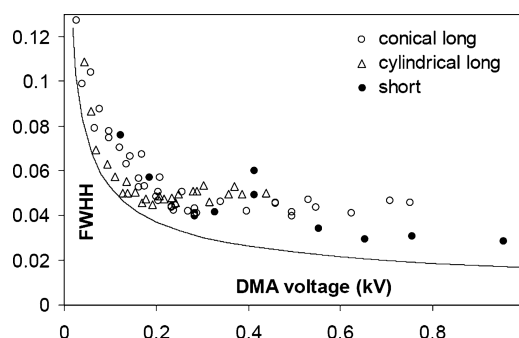


FIG. 8. Comparison of the performance of the three bullets tested, including a theoretical reference (continuous line).

factor of 4 over the maximum flow rate attained by de Juan and Fernández de la Mora (1998) on a short variant of the Vienna DMA, with the original Hauke exhaust system (Figure 1a). It is striking that the modest area ratio used in the trumpet suffices to maintain the flow laminar with a cylindrical bullet up to such high Reynolds numbers. The maximum resolution attained with both long bullets is about $\text{FWHH} = 4\%$ at 1 nm particle (mass) diameter.

6. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Several messages follow from the tests performed:

1. The low pressure drop design has been fairly successful. Indeed, the DMA achieves flow rates more than 4 times higher than de Juan's short version of the Vienna DMA.
2. The great reduction of the outlet flow resistance implemented does not preclude attaining resolving powers better than reported by de Juan et al. (1998) in the short-bullet version of this DMA.
3. In spite of the large increase in Reynolds number achieved, the resolution improvement obtained with the short bullet is disappointing. There is evidently an unexpected peak broadening mechanism other than Brownian motion or lack of cylindrical symmetry in the inlet or working sections. This problem we attributed initially to the modest inlet trumpet used, presumably insufficient to yield the free-stream turbulence levels necessary to achieve $\text{FWHH} = 2\%$ or less. This explanation is congruent with the fact that the inlet screen is expected to produce Karman vortices above a certain critical Reynolds number, when screen wires would begin to act as turbulence generators rather than laminarizers. But this conclusion is much weakened by the recent observations of $\text{FWHH} = 2\%$ in a different DMA with a trumpet area ratio of only 1.7 (Martínez-Lozano et al. 2005). We cannot explain the observed non-ideality either from loss of axisymmetry downstream from the working region. First, there are 10 exhaust holes here, while just 6 were able to yield $\text{FWHH} = 1.5\%$ in the designs of Eichler and Herrmann. Second, although there is some asymmetry introduced downstream from the 10 exhaust holes, its elimination did not reduce FWHH below 2.5% in Figure 7. A possible source of non-ideality is acoustic radiation, originating from the first exhaust chamber downstream the working section, leading to velocity fluctuations in the working section. This first exhaust chamber is in fact in close proximity to the outlet slit, with no flow constriction interposed between both. Furthermore, the annular axial jet entering this first exhaust chamber is forced to turn by 90° , first radially outwards, and then axially again into the 10 exhaust holes leading to the second exhaust chamber. The first turn leads inevitably to separation of the annular jet of sheath gas, resulting almost surely in an unsteady flow. This unsteadiness must have characteristic frequencies that vary with the flow rate, and it is reasonable to expect that one of such frequencies could coincide at a critical flow rate with the natural acoustic frequency of the working section (viewed as an organ pipe or a resonator). The acoustic radiation generated in the chamber by the excitation of the oscillating separated jet would of course become most intense under such resonant conditions. Partial confirmation of this hypothetical scenario is given in Figure 8 (short bullet) by the singular increase of FWHH over a narrow range of flow rates at about 410 Volts. A similar effect was also seen with the short bullet initially discarded. The narrowness of the region of reduced performance seen in Figure 8 is an unmistakable sign of an acoustic resonance. Given this clear evidence that radiation from the exhaust chamber can decrease drastically the resolution ($\text{FWHH} \sim 6\%$ at the resonance), it would be unsurprising if a substantial negative effect would remain even away from resonant conditions. Further evidence in favor of the radiation hypothesis is provided by the specialized study of Martínez-Lozano and Fernández de la Mora (2005a) based on experiments with three different DMA geometries. It is of course difficult to exclude absolutely all other unsteady but non-acoustic mechanisms. For instance, the oscillation of the jet could induce an associated fluctuation of the flow rate, even in an incompressible flow, and this would broaden the peak width. One perceptive referee has noted that this jet oscillation could have other global effects on the flow, for instance, by inducing periodic boundary layer separation. While such effects could clearly be active, it is difficult to see how they would lead to a resonance.
4. Although the large flow rate increase achieved here with respect to de Juan's short Vienna model is of little resolution advantage, one can nonetheless increase the aerosol flow rate without loss of resolution, and sample (or sense) a larger flow of mobility-selected nanoparticles.
5. The resolution limitations noted have little effect in the case of the longer bullets, at least up to the best resolutions observed of about $\text{FWHH} = 4\%$. Hence, for 1 nm particles, there is little point in keeping the high mechanical precision standards used with the long bullet.

In conclusion, contrary to our original expectation, the most interesting findings of this study relate to the long bullets ($L = 97$ mm). Their minimum FWHH of 4% at 1 nm is no match for the Eichler and Herrmann DMA. But their performance at small sizes is considerably better than the best previously shown by other wide-section DMAs suitable to analyse particles up to ~ 100 nm in diameter (this statement should be qualified by noting that the present DMA has not yet been tested with any particles larger than 2 nm). For instance, the very successful nanoDMA of Chen et al. (1998; commercialized by TSI) has a recommended maximum flow rate $Q_{\text{max}} = 20$ L/min ($\text{Re}_{\text{max}} = 248$). Using the appropriate dimensions $L = 5$ cm; $R_1 = 0.9385$ cm; $R_2 = 1.909$ cm and computing $L^* = 0.918$ cm; $b = 5.44$, we find from (6) $Z_{\text{max}}(\text{cm}^2/\text{Volt/s}) = 22.61 \text{FWHH}^2$. At the rather modest flow rate of that nanoDMA, the maximum Z achievable with $\text{FWHH} = 0.04$ is $Z_{\text{max}} = 0.0362 \text{ cm}^2/\text{Volt/s}$

(7 nm in diameter). This *ideally* achievable mobility is 26 times smaller than the mobility *actually* classified at $\text{FWHH} = 0.04$ by our long bullets. On the large particle end we have no data for the smallest mobility attainable by either of these DMAs at given resolution. However, under ideal conditions, the figure of merit is the following length l [equation (1) with common values of Q and V for both DMAs]):

$$1/Z_{\min} \sim l = L/\ln(R_2/R_1).$$

l is 7.04 cm for the nanoDMA of Chen et al., and 34.94 cm for our two long DMAs. This means that Z_{\min} is about 5 times smaller in the present DMA than in that of Chen et al. (1998). The present long DMA therefore outperforms that of Chen et al. for small particles. Its dimensions are such that, theoretically, it should also have a wider range than the DMA of Chen et al. (1998) for large particles, though this point remains to be confirmed in the laboratory.

REFERENCES

- Chen, D. R., Pui, D. Y. H., Hummes, D., Fissan, H., Quant, F. R., and Sem, G. J. (1998). Design and Evaluation of a Nanometer Aerosol Differential Mobility Analyzer (Nano-DMA), *J. Aerosol Sci.* 29(5-6):497-509.
- de Juan, L. and Fernández de la Mora, J. (1998). Size Analysis of Nanoparticles and Ions: Running a Vienna DMA of Near Optimal Length at Reynolds Numbers up to 5000. *J. Aerosol Science* 29:617-626.
- Eichler, T. (1997). Senior Graduation Thesis Presented to Fachhochschule Offenburger, Germany.
- Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. K., and Whitehouse, C. (1989). Electrospray Ionization for Mass-Spectrometry of Large Biomolecules, *Science* 246:64-71.
- Fernández de la Mora, J., de Juan, L., Eichler, T., and Rosell, J. (1998). Differential Mobility Analysis of Molecular Ions and Nanometer Particles, *Trends in Anal. Chem.* 17:328-339.
- Fernández de la Mora, J., de Juan, L., Eichler, T., and Rosell, J. (1999). Method and Apparatus for Separating Ions in a Gas for Mass Spectrometry, US patent 5,869,831 (9/Feb/1999), 5,936,242 (10/Aug/1999).
- Fernández de la Mora, J. (2002). Diffusion Broadening in Converging Differential Mobility Analyzers, *J. Aerosol Sci.* 33:411-437.
- Gamero-Castaño, M., and Fernández de la Mora, J. (2000a). Mechanisms of Electrospray Ionization of Singly and Multiply Charged Salt Clusters. *Anal. Chim. Acta* 406:67-91.
- Herrmann W., Eichler, T., Bernardo, N., and Fernández de la Mora, J. (2000). Turbulent Transition Arises at Reynolds number 35,000 in a Short Vienna type DMA with a Large Laminarization Inlet. Abstract to the Annual Conference of the AAAR, St. Louis, Missouri, October 2000.
- Knutson, E. O. (1971). The Distribution of Electric Charge Among the Particles of an Artificially Charged Aerosol. Ph.D. Thesis, University of Minnesota. (See Appendix.)
- Knutson, E., O and Whitby, K. T. (1975). Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory and applications. *J. Aerosol Sci.* 6:443-451.
- Kousaka, Y., Okuyama, K. and Mimura, T. (1986). Effect of Brownian Diffusion on Electrical Classification of Ultrafine Particles in Differential Mobility Analyzers, *J. Chem. Eng. Japan* 19:401-407.
- Liedtke, K. (1999). Evaluation of a System for Measuring Aerosol Particle Size in the Range of a Few Nanometers, Diploma Thesis, University of Duisburg.
- Martínez-Lozano, P., and Hontañón, E. (2003). Numerical Prediction of the Transfer Function of Nano DMAs, *J. Aerosol Sci.* S925-S926.
- Martínez-Lozano, P., and Fernández de la Mora, J. (2005a). Effect of Acoustic Radiation on DMA Resolution, *Aerosol Sci. Technol.* accepted.
- Martínez-Lozano, P., and Fernández de la Mora, J. (2005b). Resolution Improvements of a Nano-DMA Operating Transonically, *J. Aerosol Sci.* in press.
- Martínez-Lozano, M., Labowsky M., and Fernández de la Mora, J. (2005). Experimental Tests of a Nano-DMA with no Voltage Change Between Aerosol Inlet and Outlet Slits, submitted to, *J. Aerosol Sci.* 2005.
- Ramiro, E., Ramiro, F., Sanchez, M., Lazcano, J. A., De Juan and J., Fernández de la Mora, J. (2003). A DMA of Inverted Geometry for High Reynolds Number Operation, *J. Aerosol Sci.* S916-S916.
- Reischl G. P., Makela, J. M., and Necid, J. (1997). Performance of Vienna Type Differential Mobility Analyzer at 1.2-20 Nanometer, *Aerosol Sci. Technol.* 27:651-672.
- Rosell-Llompart, J., and Fernández de la Mora, J. (1993). Minimization of the Diffusive Broadening of Ultrafine Particles in Differential Mobility Analyzers. In *Synthesis and characterization of ultrafine particles* J. Marijnissen & S. Pratsinis ed. Delft, the Netherlands: Delft University Press. pp. 109-114.
- Rosell, J., Loscertales, I. G., Bingham, D., and Fernández de la Mora, J. (1996). Sizing Nanoparticles and Ions With a Short Differential Mobility Analyzer, *J. Aerosol Sci.* 27:695-719.
- Rosser, S. (2001). Senior project, Yale University, Mechanical Engineering Department.
- Stolzenburg, M. (1988). An Ultrafine Aerosol Size Distribution Measuring System. Thesis, University of Minnesota.
- Tammet, H. F. (1970). The Aspiration Method for the Determination of Atmospheric-Ion Spectra (Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem). Original work in Russian from 1967.
- Tammet, H. (1995). Size and Mobility of Nanometer Particles, Clusters and Ions, *J. Aerosol Sci.* 26:459-475.
- Ude, S., and Fernández de la Mora, J. (2000). "Performance of the Vienna-DMA with 2 nm Particles at Reynolds Numbers up to 1900." Paper Presented at the Annual Meeting of the AAAR, St. A Related Paper Entitled "Resolving 1.5 nm ions in the Vienna-DMA" is Under Review for, *J. Aerosol Sci.*
- Winklmayr, W., Reischl, G. P., Lindner, A. O. and Berner, A., (1991). A New Electromobility Spectrometer for the Measurement of Aerosol Size Distributions in the Size Range From 1 to 1000 nm, *J. Aerosol Sci.* 22:289-296.
- Zhang, S. H., Akutsu, Y., Rusell, L. M., and Flagan, R. C. (1995). Radial Differential Mobility Analyzer, *Aerosol Sci. Technol.* 23:357-372.

Anexo B

Reprinted from Journal of Aerosol Science, P. Martínez-Lozano, M. Labowsky and J. Fernández de la Mora, Experimental tests of a nano-DMA with no voltage change between aerosol inlet and outlet slits, article in press, Copyright (2006), with permission from Elsevier.

ARTICLE IN PRESS

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Aerosol Science ■■■ (■■■) ■■■–■■■

Journal of
Aerosol Sciencewww.elsevier.com/locate/jaerosci

Experimental tests of a nano-DMA with no voltage change between aerosol inlet and outlet slits

P. Martínez-Lozano^{a,*}, M. Labowsky^b, J. Fernández de la Mora^c^aCIEMAT, Department of Environment, Av. Complutense 22, 28040 Madrid, Spain^bDiamond Productions, Inc., 443 Newark-Pompton Turnpike, Wayne, NJ 07470, USA^cMechanical Engineering Department, Yale University, PO Box 208286, New Haven, CT 06520-8286, USA

Received 17 December 2004; received in revised form 30 January 2006; accepted 8 February 2006

Abstract

A novel isopotential differential mobility analyzer (DMA) concept described by Labowsky and Fernández de la Mora [(2006). Novel ion mobility analyzers and filters. *J. Aerosol Sci.*, ion press] is tested experimentally. Its aerosol inlet and outlet lines are grounded, while the electric field is created with a metallic grid electrode that also acts as a laminarization screen. A minimum gas suction q_o is required at the outlet for aerosol to be sampled, so that q_o at optimal operation conditions tends to exceed the aerosol inlet flow rate q_i . A resolving power of 50 (full peak width at half height FWHH = 2%) is demonstrated for ions with mobility diameter of 1.44 nm when operating at sheath flow Q_s up to 2300 l/min, with $q_i/Q_s = 0.6\%$ and $q_o/Q_s = 2\%$. Remarkably, this high resolution is achieved with a very modest area ratio of 1.27 between the laminarization section and the aerosol inlet section. The lack of voltage jumps anywhere in the aerosol path is an effective means to eliminate electrophoretic losses of nanoparticles, particularly when several DMAs are operated in tandem.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Tandem DMA; Voltage jump; Isopotential; High resolution; Nanoparticle analysis

1. Introduction

The most common differential mobility analyzer (DMA) design consists of two coaxial cylindrical electrodes, where charged particles introduced through an inlet slit in one electrode are dragged in the axial direction by a flow of clean gas, and in the radial direction by an electric field (Hewitt, 1957). The combination of both fields separates in space particles having different electrical mobilities Z , in such a way that only those within a narrow range of Z values are sampled through a suitably located narrow slit. Several designs have been studied following the early work of Hewitt (1957) and Knutson and Whitby (1975), with diverse aims, such as size-analyzing atmospheric particles over a wide size range (Chen et al., 1998; Winklmayr, Reischl, Lindner, & Berner, 1991) or to optimize performance in the nanoparticle range at the expense of a restricted upper size range (de Juan & Fernández de la Mora, 1998; Herrmann, Eichler, Bernardo, & Fernández de la Mora, 2000; Kaufman, Skogen, Dorman, Zarrin, & Lewis, 1996; Kousaka, Okuyama, & Mimura, 1986; Ramiro, Sánchez, Ramiro, Fernández De La Mora, & Martínez-Lozano, 2004; Rosell, Loscertales,

* Corresponding author. Tel.: +34 9134 66131; fax: +34 9134 66269.

E-mail address: pablo.mlsinues@ciemat.es (P. Martínez-Lozano).

Bingham, & Fernández de la Mora, 1996). Non-cylindrical designs have been proposed also in so-called radial DMAs, where the air stream flows radially towards the symmetry axis in the presence of an axial electric field (Mesbah, 1995; Pourprix, 1992; Zhang, Akutsu, Russell, & Flagan, 1995). A new conceptual design with an extra electric field added antiparallel to the flow has been shown by Loscertales (1998) to yield considerably higher theoretical resolving power with nanoparticles than traditional geometries.

One common point in most DMA designs available today is that both aerosol inlet and outlet slits are at different potentials. This voltage change, together with the many advantages of keeping both the inlet and the outlet lines at ground, forces a voltage jump, generally implemented on the outlet line. Associated electrophoretic losses are often manageable, but particle losses for very small particles (1–5 nm) are harder to eliminate. It is well known that placing a good insulator in the aerosol outlet line leads generally to poor nanoparticle transmission. This problem is due to the initial deposition of charged particles on the insulator, and the resulting establishment of electric fields that leads to the subsequent precipitation of incoming high-mobility particles on the metal side of the two metal-insulator junctions. The use of leaky insulators (instead of nearly perfect insulators) permits the removal of charge collected on the insulator. In principle, it is possible to establish an electric field in the junction region very close to purely axial. In practice, however, there is no prior evidence that the ideal of zero electrophoretic losses in the exit line has ever been achieved in any DMA of conventional geometry. As an alternative means to completely overcome this problem, Labowsky and Fernández de la Mora (2006) (L&DLM) have theoretically explored various configurations of *isopotential* DMA/ion filters, where the aerosol inlet and outlet are at the same potential. Since there is no voltage difference between inlet and outlet, losses associated with voltage jumps are avoided. This makes isopotential DMAs particularly promising in tandem with other DMAs or with other instruments such as mass spectrometers.

L&DLM were not the first to appreciate the advantages of isopotential devices. Indeed, Tammet (1970, pp. 102, 153; 1999, 2004) describes the use of isopotential devices to count atmospheric ions. More detail of the first device is given in Tammet et al. (1987) and Hörrak (2001, Fig. 7 in Chapter 3). With these few exceptions, however, very little exploration of the separation characteristics of the many possible isopotential devices has yet taken place.

2. Isopotential DMA

Among the various isopotential mobility analyzers discussed by L&DLM, we will only evaluate their axisymmetric “two-element” DMA. The instrument is axisymmetric, as shown schematically in Fig. 1a, which also includes the flow and electric field lines (Fig. 1b). Sheath gas flows from right to left through a metallic screen, is accelerated in a conical “trumpet”, and then passes through an annular region between the inner and outer sections, before exiting through eight exhaust holes at the end of the annular region (Fig. 1c). The front end of the inner section is bullet shaped. The ion inlet is in the trumpet region of the outer section, and the outlet is on the axis of the inner section bullet. The metallic screen is held at an attractive potential with respect to the inner and outer sections, which are isopotential. Like so many other innovations in mobility analysis, the use of a charged screen crossed by the flow field has been previously introduced by Tammet (1999). Our own screen, however, is located sufficiently upstream from the working section to act as a suppressor rather than a generator of turbulence.

This DMA is geometrically reminiscent of the Vienna DMA (Winklmayr et al., 1991), but with several crucial variations: (i) the inner and outer sections are in electrical contact and carved on a lathe from a single metallic piece (one rather than two electrodes), thus providing nearly perfect alignment; (ii) the laminarization screen is metallic, electrically insulated from the supporting outer electrode (the trumpet), and is charged to an attractive potential. Other differences are that (iii) the aerosol inlet slit is on the trumpet rather than the outer cylindrical region, (iv) the nose of the bullet is substantially downstream from the aerosol inlet, and (v) aerosol sampling is not through a slit on the side of the bullet, but through a small hole on the axis. Note in Fig. 1c that the field lines point away from the outlet. As a result, a threshold outlet flow must be sampling before any ion can reach the outlet, and the outlet flow is diluted by a certain fraction of sheath gas.

Note in Fig. 1b that the electric field is established by the attractive metallic grid which tends to pull the ions upstream, towards the screen, while the sheath gas flow tends to push the ions in the opposite, downstream direction. This combination of electric and flow fields drives high-mobility ions upstream and low-mobility ions downstream. Separating these two types of ions in a critical trajectory with associated mobility Z^* , as shown with a dashed line in

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano et al. / Aerosol Science (2018) 151–161

3

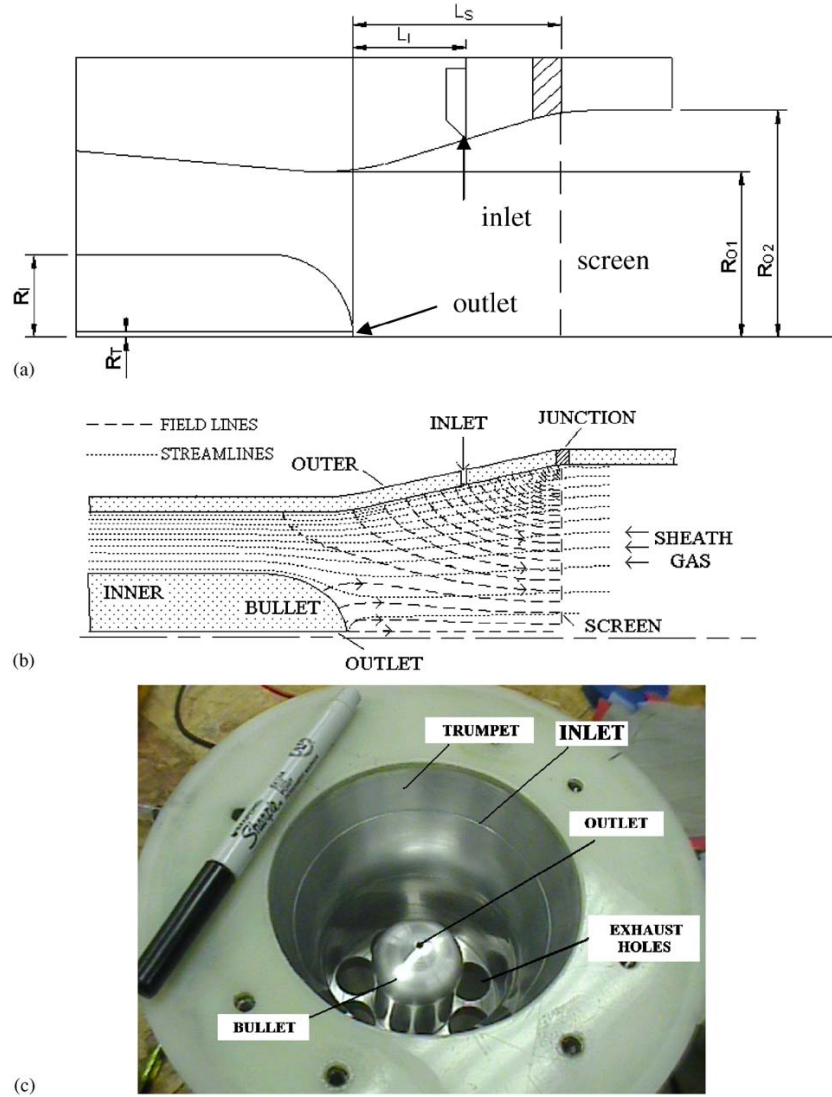


Fig. 1. (a) Schematic of the isopotential nano-DMA. Its characteristic dimensions are $R_T = 0.05$ in; $R_1 = 0.75$ in; $R_{O1} = 2$ in; $R_{O2} = 2.764$ in; $L_I = 1.36$ in; $L_S = 2.5$ in. (b) Field lines (dashed lines) and streamlines (dotted lines). (c) Photograph of the prototype (with the laminarization screen removed) showing the exhaust holes and the structure joining the inner and outer electrodes.

Fig. 2. The quantity K shown in the figure is the following dimensionless mobility:

$$K = ZV_c/(U_c L_c), \quad (1)$$

where Z is the ion mobility, U_c , L_c and V_c are, respectively, a characteristic sheath gas velocity $(R_{O2}/R_1)^2 U_{g,0/2}$, length ($R_1 = 0.75$ in), and potential difference between the screen and the inner/outer sections of the device. $U_{g,0}$ is the sheath gas velocity at the entrance of the device.

Fig. 2 shows also ion trajectories originating at the inlet slit corresponding to K values other than K^* . One can see two different ion stagnation points, SP_1 and SP_2 . The first is off-axis (a stagnation ring) and locates near the bullet

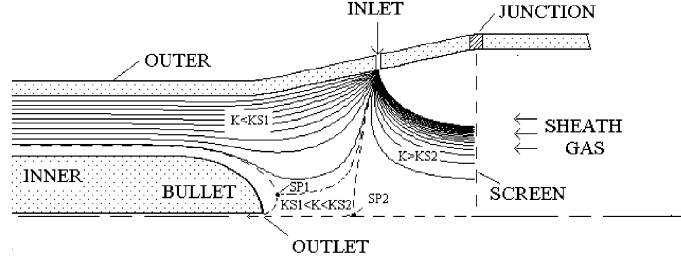


Fig. 2. Ion trajectories for $P_{in} \ll 1\%$ and $W = 0.002$; $P_{out} = 2\%$.

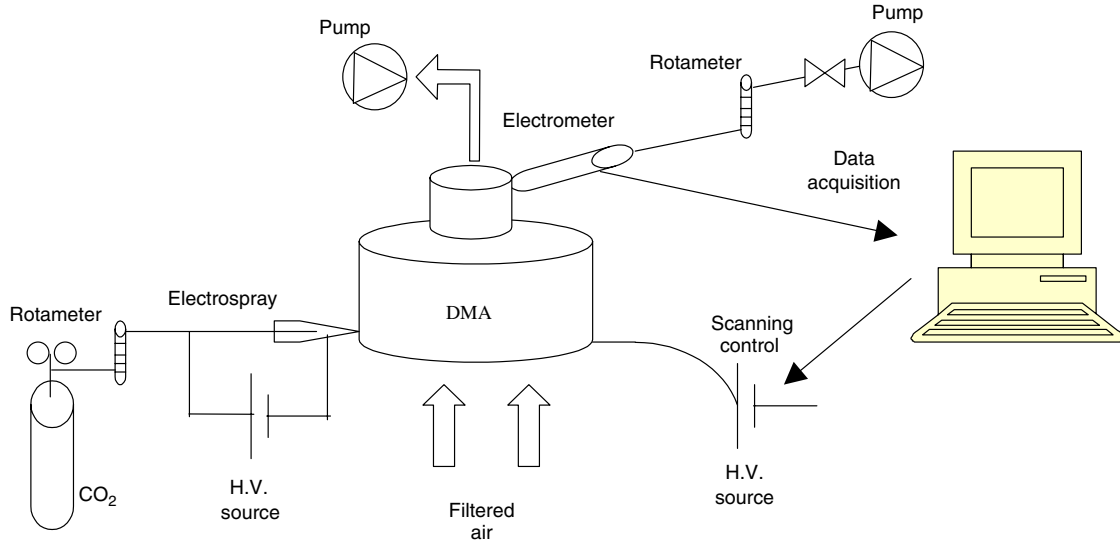


Fig. 3. Sketch of experimental set-up.

nose. SP_2 , on the other hand, is on axis. Ions with $K < K_{S1}$ cannot reach the outlet and are pushed downstream by the sheath gas through the annular regions between the inner and outer sections, and exit on the far left through the exhaust holes (see Fig. 3b). Ions with $K > K_{S2}$ are attracted upstream to the screen. Only ions with $K_{S1} < K < K_{S2}$ approach sufficiently close to the outlet to be entrained by the fractional outlet flow and collected. The topology of Fig. 2 corresponds to conditions of sufficiently intense sampling flow so that a finite range of ions is extracted. Variations over this behavior are governed by the fraction of aerosol outlet flow q_o to sheath gas flow Q_s pulled through the outlet:

$$P_{out} = q_o / Q_s. \quad (2)$$

As P_{out} decreases, the diameter of the stagnation ring (SP_1) shrinks, until, at some “threshold” value (P_T), the ring collapses into a stagnation point on the axis. L&DLM estimate $P_T \sim 0.5\%$. For P_{out} slightly below P_T , the two stagnation points remain on the axis, the outlet takes only clean sheath gas, and there is no collected ion signal. At slightly supercritical conditions, only a small fraction of the sampled flow carries ions, leading to substantial dilution. On the other hand, K_{S1} and K_{S2} approach each other as P_{out} tends to P_T , so that high resolving powers may in principle be achieved. When P_{out} is decreased below P_T , there is simply too little outlet flow to counteract the outwardly directed E-field, and the stagnation trajectory does not make it to the outlet. After passing SP_1 , the ions move tangentially around

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano et al. / Aerosol Science ■■■ (■■■) ■■■–■■■

5

the bullet into the inner/outer annulus producing an ion-free region near the aerosol outlet. Under these conditions no ions could reach the outlet, except perhaps by diffusion.

The presence of stagnation points complicates transfer function calculations including Brownian diffusion, because conventional high Peclet number theory breaks down locally. Hence, the high resolution predicted for the isopotential DMA by L&DLM by neglecting diffusive effects represent only an upper limit for the real performance of this instrument. One of our purposes here is therefore to determine experimentally the effect of diffusion on the DMA transfer function. Our measurements will also test other important aspects of the performance already studied numerically by L&DLM. Note, however, that our purpose is not to provide a detailed comparison between theory and experiment for a particular DMA, but to demonstrate in the laboratory that the general class of *Two-element* isopotential DMAs offers sufficient promise for nanoparticle studies (particularly in tandem systems) to justify their further development and optimization.

The two-element isopotential DMA just described is relatively easy and inexpensive to construct because it is carved out of a single piece of metal. In a working device, care must be taken to avoid introducing sheath gas turbulence. For this reason, the sharp turns in the device studied numerically by L&DLM (and shown in Fig. 1b) have been replaced by smooth transitions in the working device (Figs. 1a and c). Note that while the working device resembles the calculated device, they are not identical. The calculated performance, therefore, can be used only as a qualitative guide for the behavior of the working device. Bearing in mind these physical differences and that diffusion is neglected, a calculated device similar to the working device (with a dimensionless inlet slit width, W , of 0.009) is predicted to have a FWHH of about 1.2% and a threshold outlet flow $P_T \sim 0.5\%$.

3. Experimental

The experimental set-up is displayed in Fig. 3. The DMA sheath gas inlet rests on top of a cylindrical car filter standing on a table, such that the sheath gas enters radially through the sides of the filter, and is then driven smoothly and almost axisymmetrically in the vertical direction through the laminarization screens. The aerosol inlet to DMA receives a stream of CO_2 , previously passed through an aerosol generator producing charged clusters by electrospraying (Fenn, Mann, Meng, Wong, & Whitehouse, 1989) an iso-propanol solution with 2 mM of tetraheptylammonium bromide. The inlet aerosol flow rate q_i was metered with a rotameter upstream of the electrospray chamber. Excess air is drawn from the top with a vacuum cleaner pump, which pulls a flow rate Q_s of sheath air through the car filter and the two laminarization screens. Q_s was controlled by powering the vacuum cleaner pump with a variable voltage transformer. A Venturi flow meter (PFS, model HVT-FV) connected downstream the DMA and a capacitance manometer (0–10 torr; MKS, model 220CD) were occasionally used to measure sheath gas flow rates. The Venturi flowmeter had its own calibration, whose reliability was checked by confirming a strictly linear relation between sheath gas and peak position for a tetraheptyl ammonium ion for which $Z = 0.96 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ ($Q = cV$, with $c = 0.5443 \text{ l/min/V}$; $R^2 = 0.9989$). Because the Venturi flowmeter is calibrated for relatively high flow rates, our Q values may contain errors of a few percent.

A fixed aerosol inlet flow rate q_o was extracted with a second pump through the aerosol outlet, and collected externally on a filter connected to an electrometer (Lazcano Inc., Madrid, Spain). The aerosol outlet flow rate q_o was monitored downstream of the electrometer with a second rotameter. The voltage was scanned linearly at fixed Q_s , and recorded together with the electrometer current by a data acquisition system.

4. Determination of suitable operational conditions for the isopotential DMA

4.1. The need for a minimum P_{out} ratio

A confirmation of the soundness of the instrument's flow field and mechanical design was obtained by operating at $Q_s = 1801/\text{min}$, with matched aerosol flows (as recommended by Knutson & Whitby, 1975) at $q_i = q_o = 51/\text{min}$. A typical raw mobility spectrum for an electrospray of tetraheptyl ammonium bromide is shown in Fig. 4. Two clear peaks appear, the first corresponding to the monomer A^+ , the second to the dimer $A^+(AB)$. Their respective electrical mobilities according to Gamero-Castano and Fernández de la Mora (2000) are $Z = 0.96 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ (mobility diameter $d = 1.44 \text{ nm}$), and $Z = 0.67 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ ($d = 1.77 \text{ nm}$). The resolution studies from here on will be based on these two

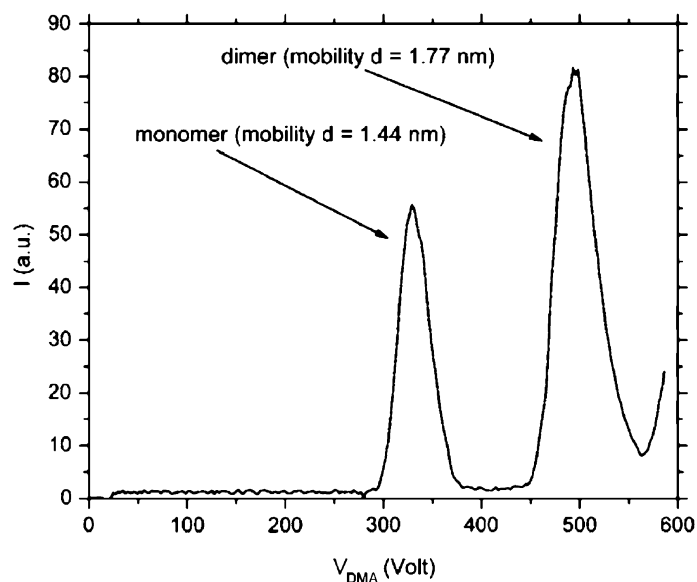


Fig. 4. Typical raw mobility spectrum obtained for an electrosprayed solution of tetraheptyl ammonium bromide, showing the monomer and dimer peaks.

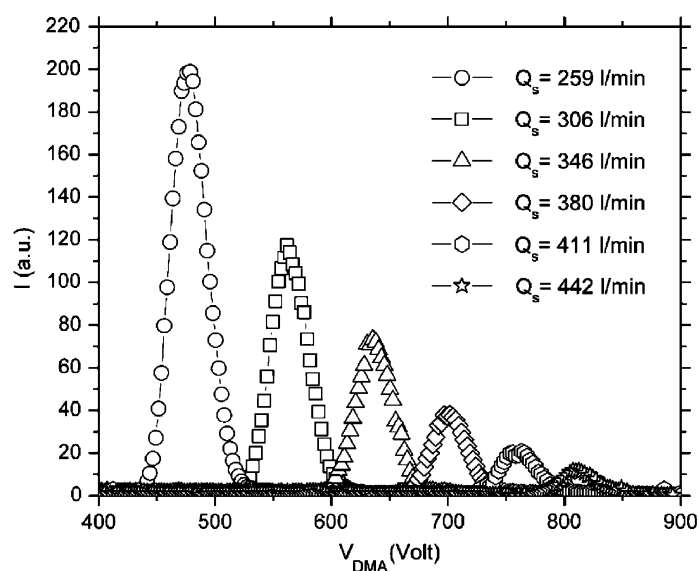


Fig. 5. Effect of sheath gas flow rate at fixed aerosol flow rates ($q_i = q_o = 71$ l/min), showing a drastic decay of the signal as Q_s approaches 440 l/min.

peaks. The use of strictly monodisperse (see [Martínez-Lozano & Fernández de la Mora, 2005a](#)) electrospray ions is the only proven way to evaluate nano-DMAs at high resolution for particle diameters below 5 nm (see also discussion on the relative merit of this technique vs. the tandem DMA method in [de Juan & Fernández de la Mora, 1998](#); [Martínez-Lozano & Fernández de la Mora, 2005b](#)).

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano et al. / Aerosol Science

7

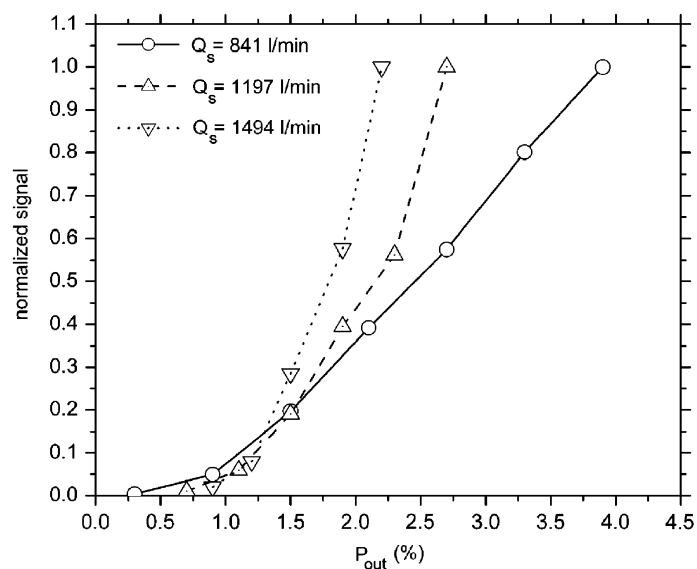


Fig. 6. Determination of the threshold P_{out} ratio at fixed $P_{in} = 0.6\%$, at various sheath gas flows.

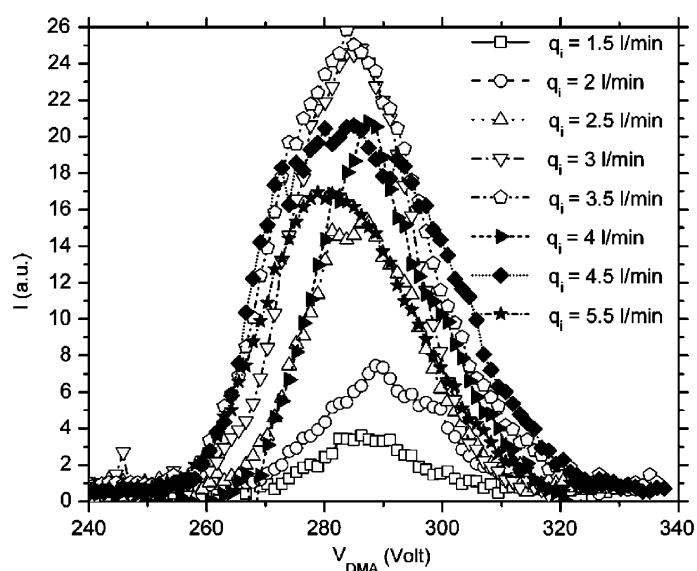


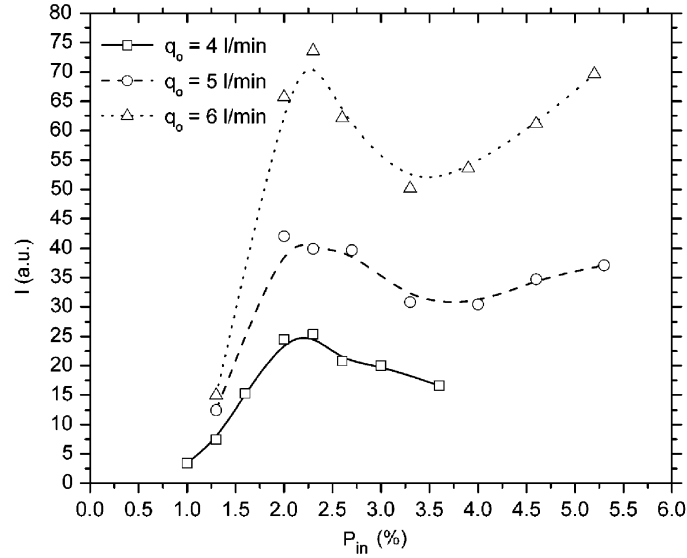
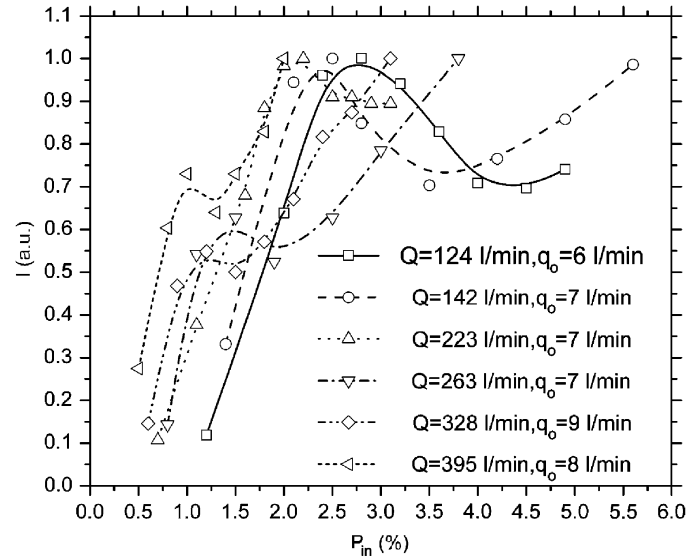
Fig. 7. Raw mobility spectra for the monomer ion as a function of aerosol inlet flow rate at $Q_s = 1531$ l/min and $P_{out} = 2.6\%$. Note the signal maximum at $q_i = 3.51$ l/min.

Brownian diffusion limits drastically DMAs resolution. One way to reduce diffusion is by increasing the flow rate Q_s and hence the Reynolds number Re , while avoiding transition to turbulence (Rosell et al., 1996). This trend is shown in Fig. 5 through raw mobility spectra for the monomer peak at increasing Q_s and fixed aerosol flow rates $q_i = q_o = 71$ l/min. One sees that increasing Q_s leads to a substantial narrowing of the peak, as well as to a drastic

ARTICLE IN PRESS

8

P. Martínez-Lozano et al. / Aerosol Science 111 (2017) 111–111

Fig. 8. Relative transmission maximum vs. q_i , at q_o of 4, 5 and 6 l/min. $Q_s = 153$ l/min.Fig. 9. Relative transmission vs. P_{in} curves at varying sheath gas flow rate.

reduction in its height. This phenomenon can be explained by the fact that the ratio P_{out} decreases upon increasing Q_s (at fixed q_o), to reach the relatively small value of 1.6% at the highest flow rate shown. This ratio must be close to the threshold value discussed earlier.

The existence of a critical aerosol outlet gas flow rate was confirmed more quantitatively by operating at a fixed and relatively small $P_{in} = 0.6\%$, while measuring the peak height as a function of q_o at several Q_s . The results are shown in Fig. 6 in the form of normalized peak intensity vs. P_{out} . All curves tend to zero as P_{out} approaches 0.5–1%. These bounds

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano et al. / Aerosol Science ■■■ (■■■) ■■■–■■■

9

for the experimental threshold agree with the calculations of L&DLM. In light of these results, the DMA was subsequently run at $P_{\text{out}} = 2\%$, which gives ample signal and is sufficiently close to the threshold to also yield good resolution.

4.2. Effect of the inlet aerosol flow rate (q_i)

Once the critical value for q_o was assessed we explored the role played by q_i . Again, we used raw mobility spectra of the monomer peak for the evaluation, varying systematically q_i at fixed q_o/Q_s . The corresponding spectra are included in Fig. 7 for $Q_s = 1531/\text{min}$ and $P_{\text{out}} = 2.6\%$, showing that a maximum transmission is reached at q_i between 3 and 3.51/min ($P_{\text{in}} \sim 2\text{--}2.3\%$), with a decreasing signal at higher q_i . Since increasing q_i means more ions are entering the device from the electrospray source one would expect the ion signal to increase proportionally with q_i , which is not the case.

This unexpected optimum signal is seen more clearly in Fig. 8 in which the peak height is plotted as a function of P_{in} for various values of P_{out} . This figure shows the optimum signal is obtained for a P_{in} of 2%, and is nearly independent of P_{out} . Fig. 9 shows similarly the dependence of the relative transmission on P_{in} , with Q_s instead of q_o as the parameter. In this case, the value of P_{in} maximizing the signal decreases at increasing Q_s .

5. DMA resolution

As with all DMAs, trade-offs must be made between resolution and transmission. In addition, the present device has a further constraint in that P_{out} must be above the threshold value (P_T) in order for outlet flow to overcome the outwardly directed electrical field, leading to the conclusion that this device should be run “asymmetrically” with P_{out} greater than P_{in} . In this regard, we found a reasonable compromise between resolution and transmission to occur with the asymmetric flow rate ratios of $P_{\text{in}} = 0.6\%$ and $P_{\text{out}} = 2\%$. Note that by using P_{out} that is more than double the P_T found in Fig. 6, we are sacrificing some resolution for higher transmission.

Fig. 10 shows raw mobility spectra obtained for the monomer peak at varying Q_s for the above stated asymmetric flow rate conditions. The figure includes the DMA Reynolds number Re , defined here in terms of the average of the radius ($r^* = 42\text{ mm}$) at the inlet ($R = 46\text{ mm}$) and the throat radius ($r = 38.1\text{ mm}$), which defines the analyzing region:

$$Re = \frac{Q_s}{\pi v r^*}. \quad (3)$$

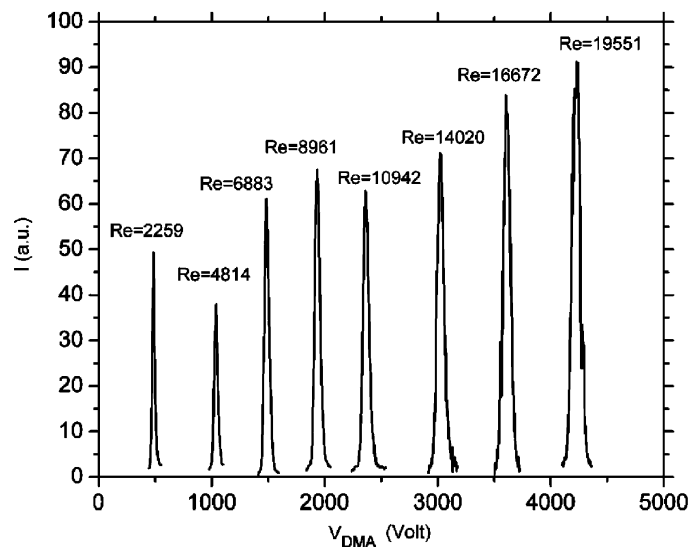


Fig. 10. Raw mobility spectra obtained for the monomer peak at varying Q_s (shown in the figure as a Reynolds number, Re) for $P_{\text{in}} = 0.6\%$ and $P_{\text{out}} = 2\%$.

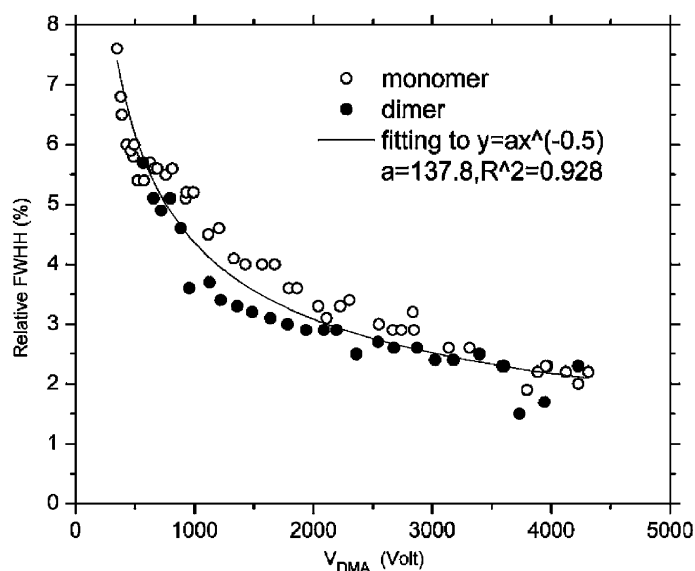


Fig. 11. Relative FWHH of the peaks of the monomer and dimer species of THAB vs. voltage difference between DMA body and screen.

From these data, we extract the relative peak width at half height FWHH, which is represented in Fig. 11 vs. the DMA voltage. Similar data are also included for the dimer peak. Interestingly, both ions yield FWHH values as low as 2%. Note that the monomer data at a fixed voltage correspond to a larger Re than those for the dimer. Yet, the trend at the highest velocity attained is for the resolution to continue increasing with flow rate. This observation indicates that the resolution is not yet limited by either geometrical imperfections or a deterioration of the steadiness of the flow. Note that the cross section of this DMA is relatively wide, permitting only Reynolds numbers several times smaller than those attained in earlier studies with high-resolution DMAs. Use of a smaller isopotential DMA would enable considerably larger Reynolds numbers, and possibly lead to even higher resolving powers.

6. Discussion

The two-element isopotential DMA tested conforms qualitatively to the expectations discussed by L&DLM (2005) based on earlier theoretical considerations, including high mechanical precision and the need for a threshold sampling flow rate, which may be substantial at large sheath gas flows. We have nonetheless found a number of interesting results.

6.1. Maximal signal

The first is the existence of an optimal aerosol inlet flow rate that maximizes ion signal. One would expect that the signal would increase with inlet flow, not only because more ions are introduced into the system, but also because the smaller inlet losses bring them in at higher concentration. This puzzling optimum appears to be due to the ion delivery system. A $\frac{1}{4}$ in copper tube was used to connect the electrospray ion source to the DMA. The copper tube was connected to an approximately 0.1 in diameter hole through the DMA leading to an annular chamber that distributes the ions to the full circumference of the inlet slit. The “optimum” signal in Fig. 8 occurs slightly below the inlet flow rate at which the onset of turbulence in such an ion delivery system is expected. Transition to turbulence is then accompanied by the drastic increase in inlet losses observed, followed at still higher inlet flow rates by the ordinary trend of an increased signal. The optimum signal, therefore, is an artifact of the ion delivery system and not a characteristic of the DMA. Based on this, we anticipate that the optimum would shift to higher inlet flow rates if larger tubes/holes were used for ion delivery.

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano et al. / Aerosol Science

11

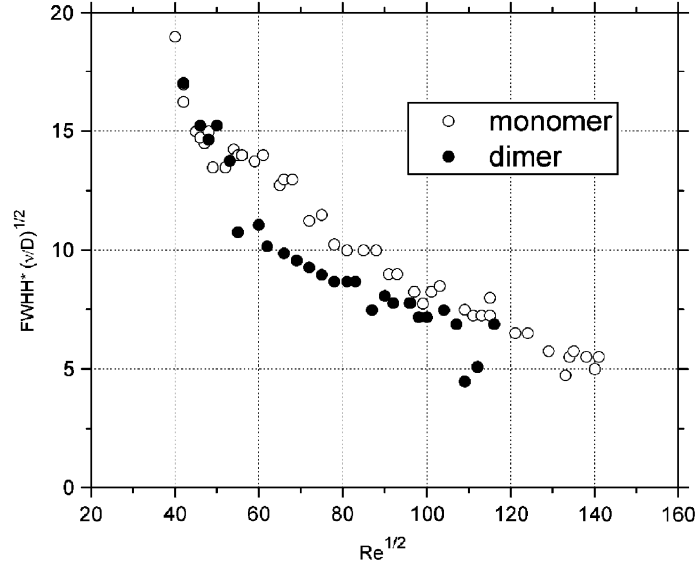


Fig. 12. Data of Fig. 11 separating flow effects from Brownian diffusion effects.

6.2. Voltage requirements for high resolution

Since diffusion was neglected in the calculations, no prediction is available for Brownian broadening of FWHH. The calculated FWHH for a W of 0.009 is approximately 1.2%. At high Reynolds numbers, the region near the stagnation points where high Peclet number theory is invalid is relatively small, so that one would still expect a behavior of the form

$$\text{FWHH}^2 \sim (D/\nu)/Re, \quad (4)$$

which implies also the well-known $-\frac{1}{2}$ power dependence of FWHH on DMA voltage, independently of D or Z . This is approximately observed in Fig. 11, though with a certain anomaly for the dimer data in the region between 800 and 2000 V. In order to determine if this oddity is due to an imperfection in the gas flow (governed only by Re), we have replotted the data in the form $\text{FWHH}(\nu/D)^{1/2}$ vs. $Re^{1/2}$ in Fig. 12. According to Eq. (4), this graph is supposed to collapse all data into a single curve, independent of D , very much as the representation of Fig. 11, though with the difference that the new representation separates ion effects from flow effects. The fact that it shows the same anomaly as Fig. 11 appears to indicate that it is not due to a flow imperfection. Whatever the origin of this problem, it does not alter the main conclusion reached regarding the ability of this isopotential DMA to attain high resolution.

In spite of the anomaly just discussed, we can determine approximately the effect of Brownian broadening by fitting through all the experimental data (monomer and dimer) a curve of the form (5), where V is the classification voltage.

$$\text{FWHH} = A/V^{1/2}. \quad (5)$$

This yields

$$A = 1.38 V^{1/2}$$

for our isopotential DMA.

This numerical value should be compared with that corresponding to a conventional cylindrical DMA, which often approaches the limit associated to a parallel plate DMA with a uniform flow, for which

$$\text{FWHH}^2 = 16 \ln 2 \{1 + (A/L)^2\} (kT/Ve), \quad (6)$$

ARTICLE IN PRESS

12

P. Martínez-Lozano et al. / Aerosol Science 111 (2017) 111–111

where Δ is the gap between plates, L the stream-wise distance between inlet and outlet slits, k Boltzmann's constant, T the absolute temperature of the gas, e the charge on the particle and V the classification voltage. As long as L/Δ is moderately large, the numerical factor giving the product FWHH $V^{1/2}$ is essentially independent of geometry, yielding at room temperature

$$A = 0.526 V^{1/2}. \quad (7)$$

In cases when Brownian motion limits the peak width of the transfer function, this implies a large penalty of $2.6^2 (\sim 6.9)$ in the voltage required to achieve a given resolution. In reality DMAs hardly ever reach the ideal resolving power. For instance, the Río Arriba DMA has demonstrated a record FWHH = 0.94%, yet, it only reaches FWHH = 2% at about 1.8 kV (Martínez-Lozano & Fernández de la Mora, 2005b), vs. 4.2 kV here. The real voltage penalty factor is therefore only 2.3, which may be worth paying in exchange for the expected substantial reduction in exit losses.

Much, if not all, of the high-voltage penalty just found is due to the “large” distance between the attracting screen and the aerosol inlet. For a given voltage, this geometry evidently produces smaller electric fields in the direction perpendicular to the flow than a flat plate geometry. The penalty factor, however, can be reduced by geometrical optimization.

6.3. Area ratio

A most interesting finding is the ability of this DMA to attain high resolution, in spite of only a rather symbolic laminarization trumpet. The ratio of areas between the screen and the aerosol inlet section is here a mere 1.27. In contrast, an area ratio in excess of 25 has been used in all other DMAs having so far reported FWHH values as small as 2% with 1–2 nm particles. Although the area ratio used here is considerably smaller than the value of ~ 5 used in the Vienna DMA (Winklmayr et al., 1991), we find better resolving power than previously observed in the Vienna DMA, even in its short versions of Rosell et al. (1996), de Juan et al. (1998) and Rosser and Fernandez de la Mora (2005). This is worthy of note, as the large trumpets of the Herrmann and Eichler DMAs turn an otherwise tiny instrument ($R_2 = 9$ mm) into something as large or larger than other common DMAs. The resolution advantage observed over the short Vienna DMAs previously tested is due to two main reasons: better concentricity and larger flow rate (enabled by the low flow resistance of this design). It is surprising that these two favorable features are able to overcome the large disadvantage noted in the respective values of the group FWHH $(Ve/kT)^{1/2}$.

6.4. Instrument constant

L&DLM have reported the DMA constant $Q/V = 2\pi R_1 Z/K = 0.6741/\text{min}/V$ ($R_1 = 0.75$ in here). This is 24% higher than the experimental value. Part of this difference is due to the fact that the DMA used in the calculation has an abrupt angle change at the screen from 0° to 17° , and another abrupt angle change at the throat from 17° to 0° . Furthermore, this corner-smoothing in the working device changed slightly the position of the outlet hole with respect to the instrument's throat. Further, the flow in the working device is turned at the screen, which may introduce vorticity not included in the calculation.

6.5. Maximum particle diameter analyzable

We have experimentally obtained the instrument's constant $k = ZV/Q_s = 10.58 \text{ m}^{-1}$. Therefore, taking the lowest practical sheath flow rate (say 25 l/min) and the maximum voltage as 4.2 kV, the smallest analyzable mobility is $Z = 1.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V s}$ (corresponding mobility diameter 14 nm). The DMA is therefore adequate in principle for size analysis of particle diameters from 1 to 14 nm. Although the largest particle diameter actually tested was 1.77 nm, we present performance data at sheath gas flow rates as small as 180 l/min (Fig. 4) showing that the performance is excellent. Under such conditions, the mobility sampled at 4.2 kV would be $Z = 7.55 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V s}$, corresponding to a mobility diameter of 5.2 nm. We see no reason why the quality of the flow would not remain as good at $Q_s = 25 \text{ l/min}$.

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano et al. / Aerosol Science ■■■ (■■■) ■■■–■■■

13

7. Conclusions

Tests of the two-element isopotential DMA of L&DLM have been carried out with ions having a mobility diameter of 1.4 nm, with the following conclusions:

- (1) It is possible to construct a two-element isopotential DMA of high resolving power (FWHH = 2% at a mobility in air of $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).
- (2) The predicted existence of a threshold ratio of aerosol outlet to sheath gas flow somewhat below 1% is confirmed.
- (3) An unexpected maximum ion transmission found at about $P_{\text{in}} = 1\text{--}2\%$ arises from transition to turbulence in the ion delivery system.
- (4) The advantage of isopotentiality is partially offset by (i) a limited ability to analyze particles larger than $\sim 14 \text{ nm}$; (ii) smaller resolving power than cylindrical DMAs at given voltage; (iii) a difficulty to use a large area ratio in the laminarizing region, although this may be partly overcome by using a larger trumpet angle; and (iv) the requirement of a threshold aerosol outlet suction and the associated sample dilution when running at maximum resolution near this threshold.
- (5) Disadvantages (i)–(iv) are partially offset by a small flow resistance and a high concentricity, which have lead to record resolving powers for a DMA with radial dimensions as large as those of the Vienna DMA.

This DMA is, in principle, well suited for tandem DMA studies with nanoparticles due to the lack of voltage jumps in the aerosol path.

Acknowledgments

The financial support of Diamond Productions Inc. in covering all expenses of prototype design and construction, and that of the Spanish Ministry of Education and Science, and European Social Fund through Grant DPI2001-0689 in fully supporting P. M.-L. S. during the course of his visit to Yale are gratefully acknowledged. We also thank Mr. Glenn Weston-Murphy for his advice on the flow rate measurement.

References

- Chen, D. R., Pui, D. Y. H., Hummes, D., Fissan, H., Quant, F. R., & Sem, G. J. (1998). Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (Nano-DMA). *Journal of Aerosol Science*, 29(5–6), 497–509.
- de Juan, L., & Fernández de la Mora, J. (1998). Size analysis of nanoparticles and ions: Running a Vienna DMA of near optimal length at Reynolds numbers up to 5000. *Journal of Aerosol Science*, 29, 617–626.
- Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., & Whitehouse, C. (1989). Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science*, 246, 64–71.
- Gamero-Castaño, M., & Fernández de la Mora, J. (2000). Mechanisms of electrospray ionization of singly and multiply charged salt clusters. *Analyt. Chim. Acta*, 406, 67–91.
- Herrmann, W., Eichler, T., Bernardo, N., & Fernández de la Mora, J. (2000). Turbulent transition arises at $\text{Re} \sim 35000$ in a short Vienna-type DMA with a large laminarizing inlet. *Abstract of the annual meeting of the AAAR*, St Louis, MS, October 6–10.
- Hewitt, G. W. (1957). The charging of small particles for electrostatic precipitation. *Communications and Electronics*, 31, 300–306.
- Hörrak, U. (2001). *Air ion mobility spectrum at a rural area*. Ph.D. thesis, Department of Physics, University of Tartu; Tartu University Press, series of Dissertationes Geophysicae Universitatis Tartuens (ISSN 1406-0310; ISBN 9985-56-612-2), (<http://ael.physic.ut.ee/kf.private/urmas.horak/phdveeb/phd-uh.htm>).
- Kaufman, S. L., Skogen, J. W., Dorman, F. D., Zarrin, F., & Lewis, L. C. (1996). Macromolecule analysis based on electrophoretic mobility in air: Globular proteins. *Analytical Chemistry*, 68, 1895–1904.
- Knutson, K. O., & Whitby, K. T. (1975). Aerosol classification by electric mobility: Apparatus, theory and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6, 443–451.
- Kousaka, Y., Okuyama, K., & Mimura, T. (1986). Effect of Brownian diffusion on electrical classification of Ultrafine particles in differential mobility analyzers. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 19, 401–407.
- Labowsky, M., & Fernández de la Mora, J. (2006). Novel ion mobility analyzers and filters. *Journal of Aerosol Science*, 37, 340–362.
- Loscertales, I. G. (1998). Drift differential mobility analyzer. *Journal of Aerosol Science*, 29, 117–1139.
- Martínez-Lozano, P., & Fernández de la Mora, J. (2005a). Effect of acoustic radiation on DMA resolution. *Aerosol Science and Technology*, 39, 866–870.
- Martínez-Lozano, P., & Fernández de la Mora, J. (2005b). Resolution improvements of a nano-DMA operating transonically. *Journal of Aerosol Science*, in press.

ARTICLE IN PRESS

14

P. Martínez-Lozano et al. / *Aerosol Science* 111 (2018) 111–111

- Mesbah, B. (1995). Le spectrometre de mobilité électrique circulaire (SMEC). Théorie, performance et applications. Commissariat à l'énergie atomique, *Rapport CEA-R-5693*.
- Pourprix, M. (1992). *Electrostatic detector of aerosol particles*. US patent 5,117,190.
- Ramiro, E., Sánchez, M., Ramiro, F., Fernández De La Mora, J., & Martínez-Lozano, P. (2004). Experimental validation of a high resolution nano-DMA. *Journal of Aerosol Science*, S749–S750.
- Rosell, J., Loscertales, I. G., Bingham, D., & Fernández de la Mora, J. (1996). Sizing nanoparticles and ions with a short differential mobility analyzer. *Journal of Aerosol Science*, 27, 695–719.
- Rosser, S., & Fernandez de la Mora, J. (2005). Vienna-type DMA of high resolution and high flow rate. *Aerosol Science and Technology*, 39, 1191–1200.
- Tammet, H. F. (1970). The aspiration method for the determination of atmospheric-ion spectra. *Transactions on air ionization and electroaerosols*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem. (Vol. II). Original work in Russian from 1967. This most important reference is now available at (<http://ael.physic.ut.ee/tammet/AM/>).
- Tammet, H. F. (1999). The limits of air ion mobility resolution. *Proceedings of the 11th international conference on atmospheric electronics*, NASA, MSFC, Alabama (pp. 626–629).
- Tammet, H. F. (2004). Balanced scanning mobility analyzer, BSMA. *Nucleation and atmospheric aerosols*, Kyoto (pp. 294–297).
- Tammet, H., Miller, F., Tamm, E., Bernotas, T., Mirme, A., & Salm, J. (1987). Apparatus and methods for the spectrometry of small air ions. *Acta et Comm. Univ. Tartuensis*, 755, 18–28 (in Russian).
- Winklmayr, W., Reischl, G. P., Lindner, A. O., & Berner, A. (1991). A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *Journal of Aerosol Science*, 22, 289–296.
- Zhang, S. H., Akutsu, Y., Russell, L. M., & Flagan, R. C. (1995). Radial differential mobility analyzer. *Aerosol Science and Technology*, 23, 357–372.

Anexo C

Reprinted from Journal of Aerosol Science, P. Martínez-Lozano, and J. Fernández de la Mora, Resolution improvements of a nano-DMA operating transonically, article in press, Copyright (2006), with permission from Elsevier.

ARTICLE IN PRESS

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Aerosol Science ■■■ (■■■) ■■■–■■■

Journal of
Aerosol Sciencewww.elsevier.com/locate/jaerosci

Resolution improvements of a nano-DMA operating transonically

P. Martínez-Lozano^{a,*}, J. Fernández de la Mora^b^aCIEMAT, Department of Environment, Av Complutense 22, 28040, Madrid, Spain^bYale University, Mechanical Engineering Department, P.O. Box 208286, New Haven, CT 06520-8286, USA

Received 16 December 2004; received in revised form 6 May 2005; accepted 17 May 2005

Abstract

The differential mobility analyzer (DMA) commercialized by RAMEM under the nickname Río Arriba has been evaluated with an emphasis on its transonic operation. The DMA is designed to have a very low pressure drop, with (i) an inner electrode supported upstream in a region of wide cross section, and (ii) a fully axisymmetric exhaust system including a diffuser and no constriction at all. The low flow resistance design is successful, as the instrument attains a flow rate of 2200 l/min (a Reynolds number of 62,000 based on mean speed and gap between the two cylindrical electrodes) as well as sonic conditions. A record resolution of 106 (full width at half height, FWHH = 0.0094) is seen at the sonic point with ions 1 nm in diameter. Remarkably, this performance is very close to the *ideal* limit set by Brownian motion alone, implying that the DMA is exceptionally well centered. Peak widths are non-*ideal* below the transonic region, perhaps due to upstream radiation of unsteady flow perturbations from the exhaust region to the working section.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Nanoparticle; DMA; Size analysis; Compressible; Acoustic; Radiation; Choking; Ion mobility spectrometry

1. Introduction

Differential Mobility Analyzers (DMAs) are generally recognized as the instruments that first opened the way to precise studies of submicron aerosols (Knutson & Whitby, 1975; Hewitt, 1957). Although most commercial DMAs have poor transmission and resolving power at particle sizes below 5 nm, DMAs capable of covering the size range from 1 to 10 nm with high resolution and transmission have been described in the recent literature. The best resolutions attained to date with particle mobilities as high as $1 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ have been about 70, based on the inverse of the peak full width at half height, FWHH. This performance is more than adequate for most researches involving nanoparticles and clusters where a DMA is used to isolate specific species of interest for subsequent analysis. However, for analytical applications involving complex mixtures, even higher resolution is necessary. A clear example is supplied by the work of Kaufman, Skogen, Dorman, Zarrin, and Lewis (1996), where a solution containing biomolecules is electrosprayed (Fenn, Mann, Meng, Wong, & Whitehouse, 1989), and the ions formed are charge-reduced and analyzed with a DMA. If this technique was applied in challenging situations involving mixtures of thousands of proteins, resolving powers above 70 would be not only desirable but probably also essential. The same holds in situations with complex ionic mixtures such as in naturally charged electrosprays of industrial polymers (Ude, Fernández de la Mora, & Thomson,

* Corresponding author. Tel.: +34 913 466131; fax: +34 913 466269.

E-mail address: pablo.mlsinues@ciemat.es (P. Martínez-Lozano).

2004) or of concentrated substances producing large aggregates ions (Fernández de la Mora, Thomson, & Gamero-Castaño, 2005), when neither DMAs nor mass spectrometers (MS) have sufficient resolution to distinguish the large number of species present in multiple charge states, yet, their use in tandem (DMA-MS) can often do the job.

The main effects so far recognized limiting DMA resolution have been Brownian diffusivity and imperfect instrument concentricity. The first problem can be reduced by two means: (a) increasing the Reynolds number Re of laminar operation of the sheath gas flow in the DMA to values as large as possible (Tamm et al., 1970; Salm, 2000), and (b) geometrical design using an axial distance L between inlet and outlet aerosol slits comparable to the inter-electrode distance (Rosell-Llompart, Loscertales, Bingham, & Fernández de la Mora, 1996). So far, a variety of nano-DMAs have been developed in which high resolutions (FWHM $\sim 1.5\%$ for ~ 1 nm particles) are attained by running the DMA laminarily at Re (based on the mean sheath gas velocity and the difference between the outer and inner radii) up to 3×10^4 (Herrmann, Eichler, Bernardo, & Fernández de la Mora, 2000; Eichler, 1997). The resolution in all these instruments could have approached 90 or more had it not been limited by imperfect instrument concentricity. Further improvements are limited mainly by the maximum flow rate attainable, since these DMAs operate at speeds beyond 100 m/s, and impractically large pumps would be needed to double or triple this value. The challenges to be met by a DMA able to reach resolving powers of 100 or more are therefore of two kinds. It needs to be highly concentric, and it must have a very small pressure drop in order to attain unusually high Reynolds numbers.

2. The Río Arriba DMA

A nano DMA claiming high concentricity and low flow resistance has been commercially available from RAMEM, S.A. (Madrid) under the nickname *Río Arriba* since the European Aerosol Conference in 2003. Although various aspects of Río Arriba's structure and performance have already been briefly discussed by Ramiro et al. (2003), Ramiro, Sánchez, Ramiro, Fernández de la Mora, and Martínez-Lozano (2004), it will be studied here in greater detail with a particular emphasis on its performance under transonic conditions. Because this is the first article on this DMA not coauthored with colleagues from RAMEM, we should stress the fact that the instrument has been mechanically designed and built entirely at RAMEM.

2.1. Flow considerations

The DMA is the first embodiment available of two of the conceptual strategies proposed by Fernández de la Mora, Labowsky, Schmitt, and Neilson (2004) to reduce pressure drop. First, in order to minimize flow resistance associated to the support structure for the inner electrode in the outlet region, the central electrode (the *bullet*) is supported from

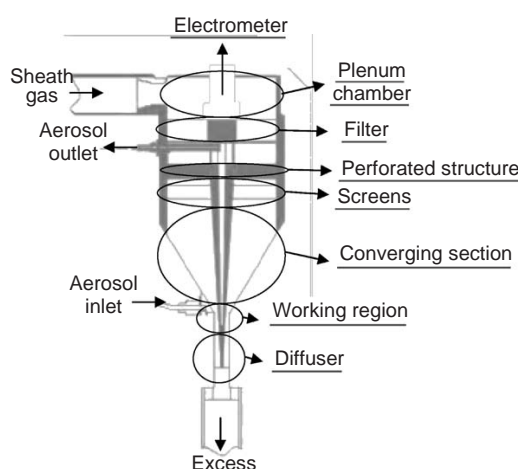


Fig. 1. Sketch of Río Arriba (from www.ioner.net).

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano, J.F. de la Mora / Aerosol Science 111 (2017) 155–163

3

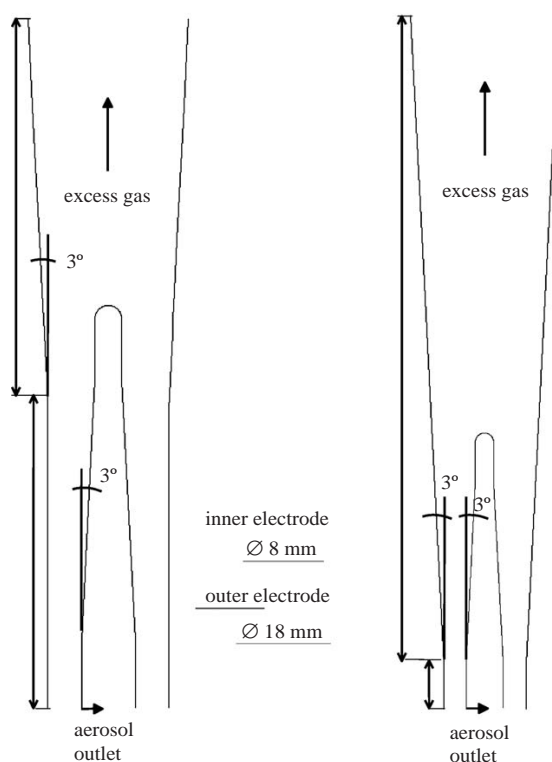


Fig. 2. Sketch of diffuser #1 (left) and diffuser #2 (right).

upstream, as shown schematically in Fig. 1. More detail on the structure of this upstream support system can be found in Fernández de la Mora et al. (2004). This upstream support system justifies the name Río Arriba (up stream) given to the instrument, which is also the title to the memoirs of an illustrious Spaniard (Fernández de la Mora, 1995). The sheath gas enters laterally from the top, bends smoothly downwards in a broad plenum chamber, and goes from top to bottom through a cylindrical filter. Immediately downstream it goes through a rigid perforated structure that supports the inner electrode. Equivalent structures are ordinarily used upstream and downstream the working section (Knutson & Whitby, 1975), or just downstream in the case of bullet shaped electrodes (Winklmayr, Reischl, Lindner, & Berner, 1991). In our case, the obvious advantage of an upstream support system is that the cross section at the inlet of the DMA is much larger than at the outlet, giving a negligible overall inlet resistance. All the pressure drop required to drive the DMA flow is therefore associated to accelerating it through the working section, which in the present instrument is the point of narrowest cross section or throat. The clear disadvantage of the upstream support system of Río Arriba is the greater difficulty to achieve a good centering of a free-standing inner electrode anchored so far upstream.

The second important drag reduction feature of this DMA is a diffuser following the working section. Thanks to the upstream support structure just discussed, the diffuser simply continues the electrode walls with a slight widening of the flow cross-section, in a strictly axisymmetric geometry, and without any interposed flow restriction.

The aerosol outlet line goes first up inside the bullet, and emerges to the right upstream of the perforated structure, so that flow asymmetry at the inlet is due mostly to the perforated plate. To minimize this effect, the holes are arranged in a highly symmetric fashion. The piece seen on axis above the inlet filter is an electrometer connected to a collector wire going through the DMA axis.

A high level of laminarization and flow uniformity is achieved by a system of several straightening devices and screens downstream the perforated plate, following which is a convergent region (trumpet) with an area ratio ($A_{\text{inlet}}/A_{\text{throat}}=84$),

leading to a cylindrical working region with inner radius $R_1 = 4$ mm, outer radius $R_2 = 9$ mm, and length $L = 10$ mm. The radii and working length L are identical to those of Eichler (1997), but the trumpet area ratio is substantially larger.

The two diffusers tested are sketched in Fig. 2 (courtesy of Hontañón & Martínez-Lozano, 2005). Diffuser #1 was part of a first (incompletely optimized) prototype. It is designed based on the standard criterion that the half angle of divergence be about 3° , in order to avoid separation. Because this is an annular rather than a square or round diffuser, in order to be conservative, the expansion was applied sequentially, first to the inner electrode only, and then to the outer one. Hence, the inner electrode has a brief straight section downstream of the exit slit, following which it begins to converge towards the axis with an angle of 3° . Then it becomes straight again to be finally capped by a sphere 1.5 mm in radius. The outer electrode is initially straight, and starts opening with an angle of 3° at the end of the converging section of the inner electrode. It extends down 57.5 mm, with a final area 2.2 times the throat area.

The second diffuser has been systematically designed by Hontañón and Martínez-Lozano (2005) using flow modeling, and is just one step in a series of developments. Their study indicated that simultaneous convergence of the inner electrode and divergence of the outer is not only tolerable, but actually advantageous. Hence, with an unchanged inner electrode geometry, the outer electrode begins opening with an angle of 3° at the same axial position where the bullet becomes conical, and extends conically from this point for a length of 145 mm, to reach an exit area 4.4 times the throat area.

3. Experimental

The overall setup is depicted in Fig. 3. The DMA was supplied to Yale's lab with its commercial electrometer detector, but without pumps, high-voltage power supply, electrospray source or control system. The calibration aerosol was the tetraheptyl ammonium ion (mass diameter of about 1 nm) produced by electrospraying a solution of tetraheptyl ammonium bromide in propanol. The aerosol flow going from a pressurized tank of either air or CO_2 through the electrospray chamber into the aerosol inlet port of the DMA was controlled with a valved rotameter. The sheath gas inlet was open to the atmosphere of the lab, and its outlet was connected to two inexpensive vacuum cleaner pumps (Ametek Lamb model CMOTCA132ABKO, each with a nominal maximum flow rate of ~ 3000 l/min) connected in parallel. The sheath gas flow was controlled for each pump independently by powering it with a variable voltage transformer. The outlet aerosol flow was pulled by a small vacuum pump, and controlled with a second valved rotameter.

At a fixed sheath gas flow rate and matched aerosol flow rates, a positive voltage applied on the outer cylinder was scanned with the bullet grounded. The current received by the electrometer was then recorded into a computer as a function of DMA voltage to yield a mobility spectrum.

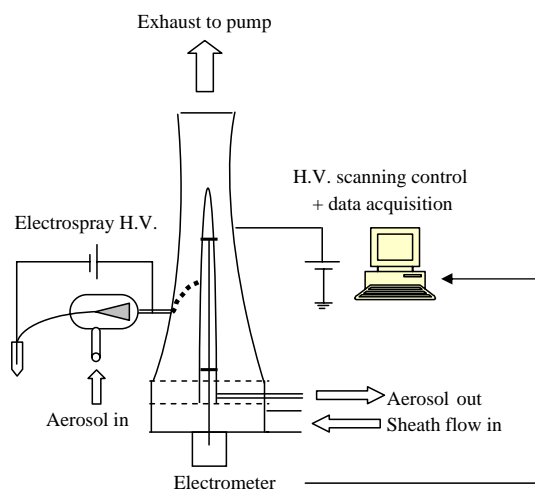


Fig. 3. Experimental set-up.

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano, J.F. de la Mora / Aerosol Science **111** (2017) 155–165

5

4. Results

4.1. Aerodynamic evaluation

Our fluid-dynamic evaluation of Río Arriba was limited to the measurement of the flow rate, and two pressures: one at the end of the working section (with a manometer connected to the aerosol outlet and with no outlet flow), the other at the downstream section of the diffuser. Both pressures were determined through the range from less than 1 Torr up to about half an atmosphere with two differential pressure transducers (respective ranges 0–10 Torr and 0–100 Torr), and a U-shaped mercury manometer. The 0–10 Torr gauge is a precise capacitance manometer (MKS, model 220CD) with negligible error. The 0–100 gauge is considerably less precise and was not used in any of the critical flow measurements reported. Because New Haven is at sea level, all pressures were measured with respect to the atmosphere (taken without verification to be at 760 Torr).

The flow rate of sheath gas was measured upstream of the DMA by means of a Venturi flow meter (PFS, model HVT-FV), read with the precise capacitance manometer (0–10 Torr). The Venturi tube is calibrated by the manufacturer at flow rates in the range of 2000 l/min. At smaller flow rates we have determined our own calibration curve based on the strict linearity between the voltage V at which the peak of a given ion appears and the volumetric flow rate Q through the DMA:

$$Q = kZV, \quad (1a)$$

where Z is the ion mobility, V the mean voltage at which its peak appears, and k is the instrument constant. Note that the DMA matches a flow velocity and an electrical drift velocity ($u \sim ZE$) where both u and Z are under conditions in the working section of the DMA. Hence, Q and Z in Eq. (1a) are the volumetric flow rate and ion mobility inside the DMA, where the pressure and the temperature may be substantially below atmospheric values, particularly near sonic speeds. We will therefore distinguish between the actual flow rate Q and the standard flow rate Q_0

$$Q_0 = Q\rho/\rho_0 \quad (1b)$$

corresponding to the same mass flow rate ρQ but measured under ambient density ρ_0 .

For a hard sphere $Z \sim T^{1/2}/p$ (Friedlander, 1977), and we therefore introduce the following modified mobility:

$$Z_0(T) = Z(T, p)(p/p_0)(T_0/T)^{1/2}. \quad (2)$$

Z_0 is strictly independent of pressure in the free-molecule limit. But the ions used are not hard spheres, so that the $Z_0(T)$ dependence at standard pressure needs to be determined and is in fact unknown for tetraheptyl ammonium. This dependence is nonetheless expected to be weaker than $T^{1/2}$. For present purposes we will base the inference of flow rates on the assumption that $Z_0(T)$ is a constant, and will refrain from placing any trust on the data corresponding to Mach numbers above 0.33, at which the $(T/T_0)^{1/2}$ correction included in Eq. (2) is 1%.

For a cylindrical DMA of inner and outer radii R_1 and R_2 , k is given by Knutson and Whitby (1975) as

$$k_{KW} = 2\pi L / \ln(R_2/R_1). \quad (3)$$

Our DMA is slightly non-cylindrical over the first 2 mm following the inlet slit. Accordingly, its actual k may differ by a few percent from k_{KW} :

$$k = \alpha k_{KW}. \quad (4)$$

The ideal flow Q_i through the Venturi tube is generally defined in terms of the pressure jump Δp across its inlet and throat taps as $Q_i = (2\Delta p/\rho)^{1/2} A_t / (1 - \beta^4)^{1/2}$, where β ($=0.532$) is the diameter ratio between the two points where the pressure difference across the Venturi is measured and A_t is the throat area of the Venturi tube (6.1 cm^2). The flow through our Venturi tube is to a fairly good approximation incompressible, but there are compressibility corrections of the order of 1%. As shown in the Appendix, to first order in the small parameter

$$\Delta y = 2(\Delta p)/(\gamma p_0),$$

these corrections are accounted for by the term in square brackets in the ideal standard flow rate:

$$Q_i = c_0 A_t \Delta y^{1/2} [1 - (3/8)\Delta y(1 + \beta^4)/(1 - \beta^4)], \quad (5)$$

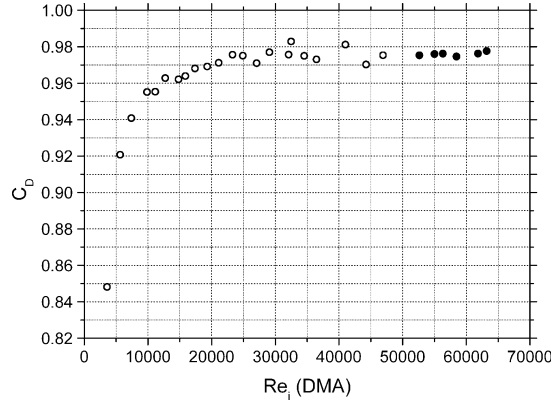


Fig. 4. Measured discharge coefficient for the Venturi tube, where the horizontal variable is based on DMA rather than Venturi dimensions.

where $c_0 = (\gamma p_0 / \rho_0)^{1/2}$ is the sound speed under ambient conditions. γ is the specific heat ratio, which takes the value 1.4 for ambient air.

The discharge coefficient C_D , and the ideal Reynolds number based on DMA (rather than Venturi) characteristic lengths are defined as:

$$C_D = Q_0 / Q_i = \alpha k_{KW} \rho Z V / (\rho_0 Q_i) = \alpha k_{KW} (T_0 / T)^{1/2} Z_0(T) V / Q_i, \quad (6)$$

$$Re_i = Q_i / [\pi \nu (R_1 + R_2)], \quad (7)$$

where use has been made of (1a,b), (2) and (4). ν is the kinematic viscosity of air. It has been taken to be a constant equal to $1.51 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, since the small changes in Re due to pressure and temperature variations are irrelevant given the light dependence of C_D on Reynolds number.

At ambient conditions, the mobility of the tetraheptyl ammonium ions used for the calibration is $Z = 0.96 \text{ cm}^2/\text{V/s}$. In order to produce a curve $C_D(Re_i)$ we need to complement the known experimental pairs $(V, \Delta P)$ with a value of the constant α , but to determine α we must first calibrate the Venturi. To solve this circularity, we simply use the fact that, according to the manufacturer, C_D takes at high Reynolds number the value 0.975 (the product of 0.99 times a gas expansion correction Y_a assigned the value 0.985). In practice we have first provisionally assumed that $\alpha = 1$, and then determined the response curve $C_D(Re_i)$. This curve asymptotes at large Q to a certain discharge coefficient C_D , which will generally differ from 0.975 because our C_D values are off by a factor α . Perfect matching between our calibration curve and the manufacturer's asymptote can now be achieved with the choice $\alpha = 0.975 / C_D$. The exercise yields $\alpha = 0.994$, with the corresponding discharge coefficient curve shown in Fig. 4. Note that we have forced the matching with the high Re calibration of the device at the maximum Re at which temperature corrections are negligible ($Ma = 0.33$). The final 6 points shown in black in the figure were taken with the less accurate 0–100 Torr manometer, which cannot be trusted within 1% as the 0–10 Torr manometer can.

The maximum $Re = 62,000$ obtained here under sonic conditions is substantially smaller than the value $Re = 10^5$ given by Ramiro et al. (2004) for the same DMA. The previous value was based on an erroneous calculation of the sonic flow not taking into account compressibility effects.

Given the high values of the Reynolds number and the relatively short cylindrical region following the trumpet, approximating the DMA flow as ideal (one-directional, adiabatic and isentropic perfect gas) gives some reasonable information on flow velocity, flow rate and Mach number in terms of the measured pressure p at the DMA throat. Defining the Mach number Ma as the local ratio of flow to sound speeds, its ideal value at the throat is given by Eq. (8), where p_0 is the stagnation pressure of the gas, taken to be atmospheric. In reality p_0 is slightly below atmospheric due to a finite pressure drop in the various filters and screens interposed between the atmosphere and the DMA working section. This pressure drop was not measured (to avoid disrupting the smoothness of the wetted walls downstream

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano, J.F. de la Mora / Aerosol Science 111 (2017) 155–167

7

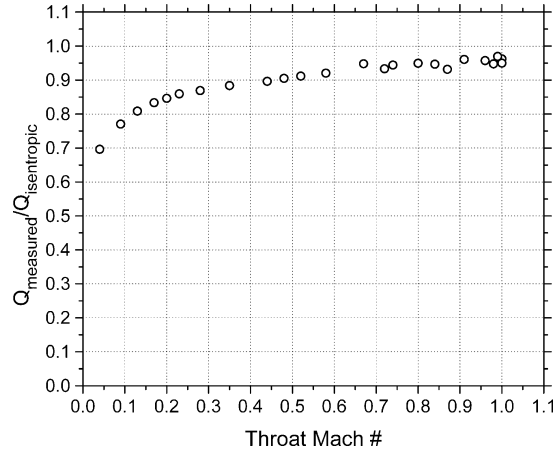
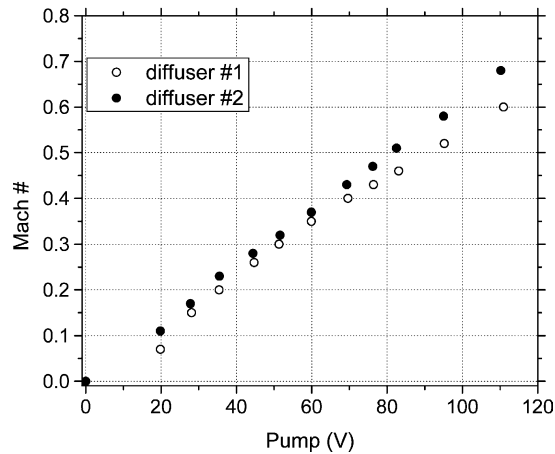
Fig. 5. Ratio of measured flow to isentropic flow ratio vs. throat Ma for the DMA.

Fig. 6. Graph of the ideal Mach number at the DMA throat vs. the voltage applied to one pump, showing the better performance of the second diffuser.

from the screens), but we expect it to be fairly small given the very large area ratios used.

$$p_0/p = [1 + (\gamma - 1)Ma^2/2]^{\gamma/(\gamma-1)} \quad \text{with } \gamma = 1.4. \quad (8)$$

Fig. 5 represents the discharge coefficient for the DMA throat, or ratio of the actual flow inferred from the Venturi tube to the ideal flow rate (determined under the assumption of one-directional flow for an adiabatic and isentropic perfect gas). The vertical coordinate is not very accurate near the sonic point (where the 0–100 Torr manometer was used). However, the pressure measured at the Venturi (hence the flow rate) saturated very near the condition where Ma was unity (measured quite precisely at the DMA throat with the mercury manometer). This coincidence confirms that the ideal assumptions (8) involved in the determination of the Mach number are excellent.

Fig. 6 plots the ideal throat Mach numbers (Ma) for the DMA, when run with either of the diffusers and only one pump, as a function of the voltage applied to the pump. Note the considerable improvement associated to the diffuser designed by Hontañón and Martínez-Lozano (2005). In order to attain ideal throat Mach numbers above 0.68, use of two pumps in parallel is necessary, even with the improved diffuser.

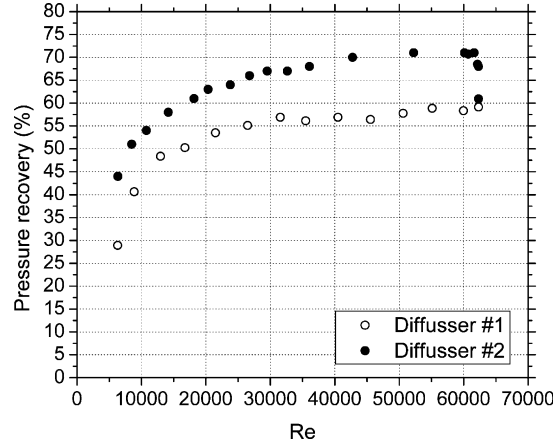


Fig. 7. Pressure recovery factor vs. DMA Reynolds number for the two diffusers.

Fig. 7 compares the pressure recovery factor η defined in Eq. (9) for both diffusers as a function of the DMA Reynolds number defined in Eq. (10),

$$\eta = (P_{\text{diffuser}} - P_{\text{throat}}) / (P_{\text{atmosphere}} - P_{\text{throat}}), \quad (9)$$

$$Re = \frac{Q}{\pi \nu (R_1 + R_2)}, \quad (10)$$

where $\nu = 1.51 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ is the kinematic viscosity of the air and Q the measured sheath gas flow rate. The Re range shown in the figure is that afforded by using the two vacuum cleaner pumps in parallel. Diffuser #2 has a recovery factor of about 70% at high flow rates, while diffuser #1 recovers 59% of the pressure at best. These efficiencies begin to decrease below $Re = 30,000$ – $40,000$, becoming rather poor at $Re = 10^4$. The drastic performance loss observed at these moderate values of Re may be due to the fact that the flow entering the diffuser is laminar, and is hence less capable than typical diffuser flows to sustain a deceleration without separation. The diffuser efficiency drops vertically at the sonic point, because the flow rate remains fixed, but the gas expansion continues to supersonic speeds in the diverging region. The resulting formation of shocks decreases pressure recovery. It would evidently be possible to run a DMA supersonically by sandwiching its working section between a supersonic nozzle and a supersonic diffuser.

4.2. DMA resolution

A typical raw mobility spectrum of an electrosprayed solution 2 mM of tetraheptylammonium bromide (THAB) in isopropanol is shown in Fig. 8 for a sheath flow rate of about 215 l/min and an aerosol flow of 2.5 l/min. The dominant peaks seen at 490 and 730 V correspond to the monomer A^+ and dimer $A^+(AB)$ ions, with respective electrical mobilities of 0.96 and $0.67 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ (mobility diameters of 1.44 and 1.77 nm), as previously characterized by Gamero-Castaño and Fernández de la Mora (2000).

The resolution, defined as the inverse of the relative FWHH, was measured for both peaks at increasing values of the sheath flow rate. Some of the peaks collected in one series corresponding to the monomer of THAB are plotted in Fig. 9 using diffuser #2. These data were also used to determine the discharge coefficient curve of the Venturi tube shown in Fig. 4.

Relative full width at half peak maximum were determined for the DMA using both diffusers, with the monomer and dimer ions of THAB. The sheath gas flow rate was increased with matched inlet and outlet aerosol flow rates of 3 l/min in the case of the dimer and 3 l/min for the monomer. Fig. 10 shows the results obtained for diffuser #1, compared to the theoretical value for pure diffusion, given by Rosell-Llompart et al. (1996):

$$(\Delta V / V_p)^2 = 16 \ln 2 (b + b^{-1}) G(y_1) / Pe, \quad (11a)$$

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano, J.F. de la Mora / Aerosol Science 111 (2017) 161–171

9

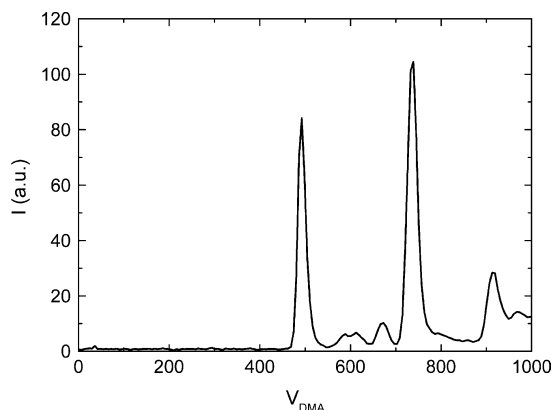


Fig. 8. Raw mobility spectrum of THAB showing dominant peaks corresponding to monomer (mobility diameter $d = 1.44$ nm) and dimer (mobility diameter $d = 1.77$ nm) at 490 and 730 V. $Q = 215$ l/min.

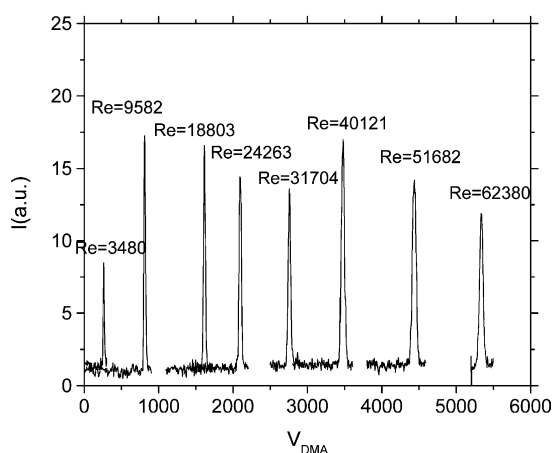


Fig. 9. Mobility spectra corresponding to the same ion mobility (monomer of THAB) at sheath gas flow rates increasing from left to right.

where $G(y_1) = 1.07$ and $b \approx 2$ in our case. Since the Peclet number (Pe) is proportional to the voltage, FWHH is expected to decay as $V_p^{-1/2}$. The data fall above the theoretical curve, but the peaks are substantially narrower than in earlier studies, with minimum values of 1.12% and 1.08% for the monomer and the dimer, respectively.

Results from similar experiments carried out with diffuser #2 are presented in Fig. 11 for the monomer ion of THAB. They are displayed in logarithmic coordinates because this makes it easier to distinguish a peculiar behavior arising at the highest voltages (high Re). The theoretical curve includes in this case the effect of the finite flow rate of sheath gas in the approximate form

$$(\Delta V/V_p)^2 = 16 \ln 2(b + b^{-1})G(y_1)/Pe + q^2/Q^2 \quad (q = 41/\text{min}). \quad (11b)$$

The trend up to 3 kV is very closely linear with $V^{-1/2}$, but with a proportionality coefficient higher than the ideal value (11b). The non-ideality then increases, and, shortly after, decreases rather abruptly, almost reaching the ideal line at sonic conditions (the last datum of the series). Note the cluster of near sonic points for which FWHH < 1% (record value at FWHH = 0.94%). Clear evidence that sonic conditions were reached is that, although the pumping power was increased, the classification voltage (hence the mass flow rate) remains fixed at a maximum value.

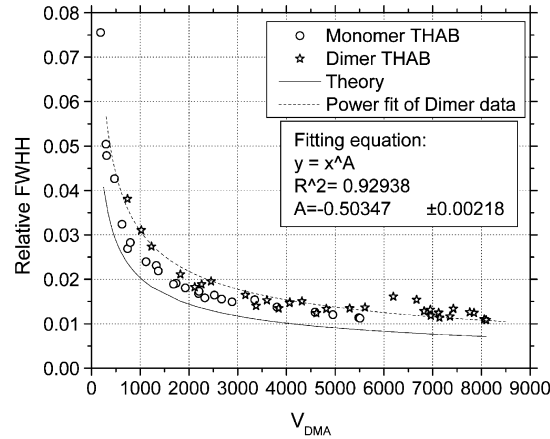


Fig. 10. Peak width for the monomer and dimer ions of THAB using diffuser #1. The response is non-ideal, but yields record values FWHH = 1.08% and 1.12% for the dimer and monomer ions, respectively.

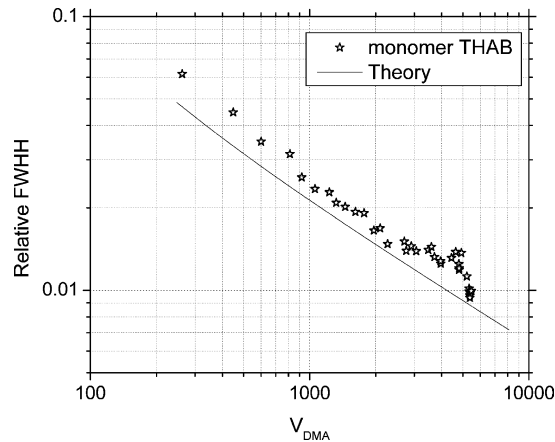


Fig. 11. Peak width for the monomer ion of THAB using diffuser #2. Note the drastic increase in resolution arising at the right, in the vicinity of sonic conditions, where FWHH becomes smaller than 1% and approaches the ideal value (11b).

This interesting transonic increase in resolution is currently under further investigation. It could be due to a number of phenomena generally associated to highly compressible flows. One possibility discussed by [Fernández de la Mora et al. \(2004\)](#) prior to the present measurements involves sonic shielding against flow unsteadiness produced by turbulence in the exhaust system. These disturbances could conceivably be radiated upstream by acoustic waves into the working section. This might lead to flow unsteadiness that could reduce resolution. Because acoustic radiation cannot penetrate upstream against a slightly supersonic flow created at the head of the diverging diffuser, it makes sense that the resolving power would increase near sonic conditions. This hypothesis, however, suffers from the lack of published experimental or theoretical evidence available indicating that the acoustic radiation levels from a typical exhaust system may have the large observed effects on ion classification.

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano, J.F. de la Mora / Aerosol Science 111 (2017) 168–181

11

5. Conclusions

An evaluation of RAMEM's commercial DMA Río Arriba confirms that its low pressure drop enables attainment of sonic flow with a pair of common vacuum cleaner pumps, with a maximum Reynolds numbers $Re \sim 62,000$. The DMA exhibits a high resolving power, but it is non-ideal over most of its range. Surprisingly, the transfer function width near the sonic point becomes almost ideal, exhibiting record FWHH values below 1%. Although the reasons for this striking transonic effect are not entirely clear, it confirms that this instrument achieves exceptional mechanical tolerances, without which such high resolving powers are unreachable. We speculate that the non-idealities observed may be due to acoustic radiation from the exhaust system back into the working section. The transonic resolution improvement observed would then be due to the impossibility for these presumed perturbations to travel upstream against a supersonic flow.

Acknowledgements

We are grateful to RAMEM for the gift of their first prototype of the Río Arriba DMA, including its two diffusers. RAMEM's effort was funded in part by the Regional Government of Madrid (Spain) through the IMADE organization, under grant PIE/253/2003. The many personal contributions to this study by Emilio Ramiro, Felix Ramiro, Miguel Sanchez and their Colleagues at RAMEM are also gratefully acknowledged. We also thank Dr. Esther Hontañón Lavín for her design of the improved diffuser, and the Spanish Ministry of Education and Science for fully supporting the Yale 2003 and 2004 stages of P. M-L S through grant DPI2001-0689. Glenn Weston-Murphy's advice on flow rate measurement and illuminating discussions with M. Labowsky and J.J. Schmitt are also much appreciated.

Appendix. Compressibility corrections for a Venturi flowmeter

Consider the Venturi tube sketched in Fig. A1, with pressures p_1 and p_t on sections 1 and t , gas intake from the left at stagnation pressure p_0 , and inlet and throat areas A_1 and A_t

$$A_t/A_1 = \beta^2 \ll 1. \quad (\text{A.1})$$

We wish to include slight compressibility effects into the usual Bernoulli law analysis. For this purpose we take the flow to be isentropic and quasi-one-dimensional up to the throat. The pressure in sections 1 and t can therefore be written in terms of the local Mach number Ma as

$$p_0/p_i = [1 + (\gamma - 1)Ma_i^2/2]^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad (\text{A.2})$$

where i stands for either 1 or t . Similarly, the mass flow rate can be written

$$\rho_0 Q_i = \rho_0 c_0 A_i F(Ma_i), \quad (i = 1, t), \quad (\text{A.3})$$

$$F(Ma) = Ma_i [1 + (\gamma - 1)Ma_i^2/2]^{(\gamma+1)/2(1-\gamma)}, \quad (\text{A.4})$$

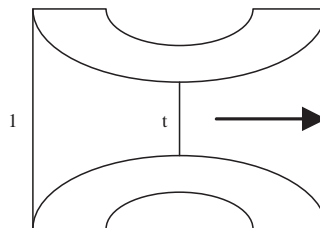


Fig. A1.

where ρ_0 and $c_0 = (\gamma p_0 / \rho_0)^{1/2}$ are the stagnation density and sound speed upstream of the diffuser entry. In order to retain a first-order correction in the Mach number without involving Ma in the results, we invert Eq. (A.2) to write Ma as a function of the pressure ratio, and substitute this expression into Eq. (A.3) to express Q as a function of the pressure ratio. For terminological simplicity we use the following compressibility parameter $y \ll 1$:

$$y_i = 2(p_0 - p_i) / (\gamma p_0). \quad (\text{A.5})$$

Expanding in powers of y , $F(M)$ may be rewritten:

$$F(Ma) = y^{1/2}(1 - 3y/8) + O(y^{5/2}). \quad (\text{A.6})$$

Hence, with errors of order $y^{5/2}$,

$$Q_i / c_0 = A_1 y_1^{1/2} (1 - 3y_1/8) = A_t y_t^{1/2} (1 - 3y_t/8). \quad (\text{A.7})$$

Except for the compressibility correction factor $(1 - 3y_i/8)$, this is the standard result for the ideal flow rate based on Bernoulli's law. Indeed, ignoring this correction, Eq. (A.7) may be written in the familiar form involving only the difference in pressures $\Delta y = (y_t - y_1)$:

$$(Q_i / c_0)^2 = y_1 / A_1^{-2} = y_t / A_t^{-2} = A_t^2 (y_t - y_1) / (1 - \beta^4). \quad (\text{A.8})$$

Retaining first-order corrections now, Eq. (A.7) may be written similarly as

$$\begin{aligned} (Q_i / c_0)^2 &= y_1 (1 - 3y_1/4) / A_1^{-2} = y_t (1 - 3y_t/4) / A_t^{-2} \\ &= A_t^2 [y_t (1 - 3y_t/4) - y_1 (1 - 3y_1/4)] / (1 - \beta^4) \\ &= A_t^2 (y_t - y_1) [1 - 3(y_1 + y_t)/4] / (1 - \beta^4), \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

which is identical to Eq. (A.8) except for the compressibility correction $[1 - 3(y_1 + y_t)/4]$. With errors of the same order as those involved in Eq. (A.6), this small correction can also be expressed in terms of the pressure difference $(y_t - y_1)$ by computing the small perturbation $3(y_1 + y_t)/8$ to the lowest-order approximation (A.8), where

$$y_1 = (y_t - y_1) \beta^4 / (1 - \beta^4); \quad y_t = (y_t - y_1) / (1 - \beta^4), \quad (\text{A.10})$$

whence Eq. (9) becomes:

$$Q_i = \xi c_0 A_t \Delta y^{1/2} / (1 - \beta^4)^{1/2} \quad (\text{A.11})$$

with

$$\xi = [1 - (3/8) \Delta y (1 + \beta^4) / (1 - \beta^4)] + O(\Delta y)^2. \quad (\text{A.12})$$

References

- Eichler, T. (1997). Senior Graduation Thesis presented to Fachhochschule Offenburg, Germany.
- Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., & Whitehouse, C. (1989). Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science*, 246, 64–71.
- Fernández de la Mora, G. (1995). *Río arriba: memorias*. Barcelona: Planeta.
- Fernández de la Mora, J., Labowsky, M. J., Schmitt, J. J., & Neilson, W. (2004). Method and apparatus to increase the resolution and widen the range of differential mobility analyzers (DMAs), United States Patent, 6,787,763, issued September 7.
- Fernández de la Mora, J., Thomson, B., & Gamero-Castaño, M. (2005). Tandem mobility mass spectrometry study of electrosprayed Heptyl₄N⁺Br[−] clusters. *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, 16 (5), 717–732.
- Friedlander, S. K. (1977). *Smoke, dust and haze. Fundamentals of aerosol dynamics*. Oxford: Oxford University Press.
- Gamero-Castaño, M., & Fernández de la Mora, J. (2000). Mechanisms of electrospray ionization of singly and multiply charged salt clusters. *Analytica Chimica Acta*, 406, 67–91.
- Herrmann, W., Eichler, T., Bernardo, N., & Fernández de la Mora, J. (2000). Turbulent transition arises at $Re \sim 35000$ in a short Vienna-type DMA with a large laminarizing inlet. Abstract presented to the annual meeting of the AAAR, St Louis, MS, October 6–10.
- Hewitt, G. W. (1957). The charging of small particles for electrostatic precipitation. *Communications and Electronics*, 31, 300–306.
- Hontañón, E., & Martínez-Lozano, P. (2005). Private communication.
- Kaufman, S. L., Skogen, J. W., Dorman, F. D., Zarrin, F., & Lewis, L. C. (1996). Macromolecule analysis based on electrophoretic mobility in air: Globular proteins. *Analytical Chemistry*, 68, 1895–1904.

ARTICLE IN PRESS

P. Martínez-Lozano, J.F. de la Mora / *Aerosol Science* ■■■ (■■■■) ■■■–■■■

13

- Knutson, K. O., & Whitby, K. T. (1975). Aerosol classification by electric mobility: Apparatus, theory and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6, 443–451.
- Ramiro, E., Ramiro, F., Sanchez, M., Lazcano, J. A., De Juan, J., & Fernández de la Mora, J. (2003). A DMA of inverted geometry for high Reynolds number operation. *Journal of Aerosol Science*, Abstracts of the EAC 2003, volume II, S915–916.
- Ramiro, E., Sánchez, M., Ramiro, F., Fernández de la Mora, J., & Martínez-Lozano, P. (2004). Experimental validation of a high resolution nano-DMA. *Journal of Aerosol Science*, Abstracts of the EAC 2004, S749–S750.
- Rosell-Llompart, J., Loscertales, I. G., Bingham, D., & Fernández de la Mora, J. (1996). Sizing nanoparticles and ions with a short differential mobility analyzer. *Journal of Aerosol Science*, 27, 695–719.
- Salm, J. (2000). Diffusion distortions in a differential mobility analyzer: The shape of apparent mobility spectrum. *Aerosol Science and Technology*, 32, 602–612.
- Tammet, H.F. (1970). *The aspiration method for the determination of atmospheric-ion spectra*. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (The original work in Russian was published in 1967).
- Ude, S., Fernández de la Mora, J., & Thomson, B. A. (2004). Charge-induced unfolding of multiply charged polyethylene glycol ions. *Journal of the American Chemical Society*, 126(38), 12184–12190.
- Winklmayr, W., Reischl, G. P., Lindner, A. O., & Berner, A. (1991). A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *Journal of Aerosol Science*, 22, 289–296.

Anexo D

Aerosol Science & Technology: Effect of acoustic radiation on DMA resolution. (39):866-870. Copyright 2005. Mount Laurel, NJ. Reprinted with permission.



Effect of Acoustic Radiation on DMA Resolution

Pablo Martínez-Lozano¹ and Juan Fernández de la Mora²

¹CIEMAT, Department of Environment, Madrid, Spain

²Yale University, Mechanical Engineering Department, New Haven, Connecticut, USA

Acoustic waves produced by pressure fluctuations in the turbulent exhaust region of differential mobility analyzers (DMAs) are radiated upstream, making the flow in the working region slightly unsteady and reducing DMA resolution. This claim is demonstrated in a variety of settings. First, a resonance has been observed in several DMAs where the resolution decreases drastically in a narrow range of flow rates. This resonance can only be acoustic, and must be excited by flow unsteadiness, which is only present downstream. Second, non-idealities observed in two very different DMAs are suppressed when they are operated under transonic conditions. This is consistent with the inability of acoustic waves to propagate upstream against a supersonic flow. Third, these non-idealities decrease when the turbulent exhaust region from which acoustic radiation would originate is not in direct sight with the DMA's working section. These findings suggest new strategies to achieve DMA resolving powers approaching 100 under subsonic conditions.

1. INTRODUCTION

In a recent study (Martínez-Lozano et al. 2005), we have reported that the non-ideal transfer function width of a differential mobility analyzer (DMA; Knutson and Whitby 1975) operating at subsonic flows decreased drastically under transonic conditions, attaining an almost ideal value near sonic speeds. We speculated that the nonidealities observed could be due to acoustic radiation from the exhaust system of the DMA back into its working section. The transonic resolution improvement observed would then be explained as due to the impossibility for these presumed perturbations to travel upstream against a supersonic flow (Fernández de la Mora et al., 2004). We noted, however, that this hypothesis did not rest on any published exper-

imental or theoretical evidence indicating that the acoustic radiation levels from a typical exhaust system may have the large observed effects on ion classification. The objective of the present note is to provide that missing evidence in order to confirm the hypothesis previously advanced. Another objective is to suggest means to avoid or reduce this undesirable source of non-ideality without the need to run the DMA under transonic conditions.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Figure 1 reproduces some of the data from Rosser et al. (2005; Figure 8) on the full width at half height (FWHH) of the DMA transfer function as a function of the classification voltage V for two DMAs analyzing ions of fixed electrical mobility Z . The ion used is a convenient nanometer monodisperse mobility standard produced by electrospraying a solution of tetraheptyl ammonium bromide, and has an electrical mobility $Z = 0.96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Gamero and Fernández de la Mora 2000). Our experimental technique records the current $I(V)$ of sampled ions while scanning over DMA voltage V at fixed sheath gas flow rate Q and ion mobility Z . Such $I(V)$ curves form narrow peaks, whose position and width we characterize by means of the peak relative width FWHH and the voltage V_p at its maximum. Each datum in Figure 1 represents one of these (V_p , FWHH) pairs, and the various points in the figure are for the same Z and varying Q .

We should note that our measurement method based on a monomobile aerosol differs from the more commonly used tandem DMA approach. Because the transfer function is defined as the ratio of inlet to outlet ion concentration resulting from scanning over the variable ZV/Q , direct measurement of this function requires complete experimental control of the three variables Q , Z and V . Full control of Z independently of a complex and generally unreliable inversion procedure is only practical when using a monomobile aerosol. An attempt to measure a transfer function with a distribution of Z is akin to an effort to measure it in an unsteady flow, where Q is not fixed but is distributed over a finite range of values, with only its statistical properties known. Nonetheless, even in a technique based on strictly monomobile ions, in the presence of diffusion effects (diffusion broadening depends separately on the three variables Q , Z and V rather than the single group ZV/Q), one has to define carefully the transfer function. Our present definition is the one that suits our

Received 17 December 2005; accepted 5 August 2005.

We are grateful to the Spanish Ministry of Education and Science through grant DPI2001-0689 for their full support of P. M-L S during his visit to Yale, to RAMEM (Madrid) for their design and fabrication of the Río Arriba DMA, and to NanoEngineering Corporation (Florida) for their loan of the diffuser and exhaust components for the Herrmann DMA. The latter element was designed in collaboration with Mr. Jerzy Kozłowski (AMPOL TOOL, New Haven, CT, USA).

Address correspondence to Juan Fernández de la Mora, Yale University, Mechanical Engineering Department, New Haven, Connecticut 06520-8286, USA. E-mail: juan.delamora@yale.edu

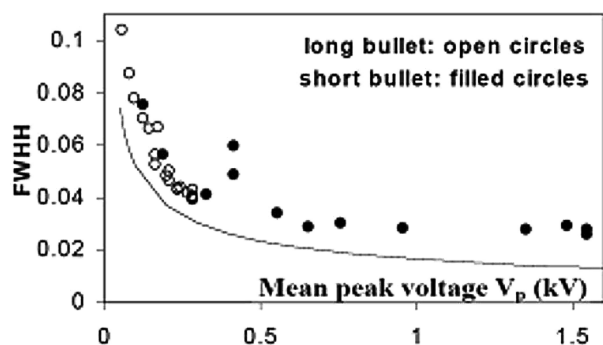


FIG. 1. Full width at half height (FWHH) versus peak voltage for the transfer function of the DMA of Rosser et al. (2005) when classifying tetraheptyl ammonium ions. Note the resonance arising at about 410 volts, attributed to acoustic radiation.

experimental technique, where Q and Z are fixed and V is varied. Scanning over Q at fixed V would lead to a different result, though the differences would be slight at small FWHH (provided that the aerosol to sheath gas ratios are kept constant, and the azimuthal symmetry and steadiness of the flow is preserved as Q is varied).

Note also that, although the peak voltage V_p is not a fundamental quantity, the dimensionless group $V_p e / kT$ based on the thermal energy kT and the elementary charge e (our test ions are all monovalent, so that at room temperature $kT/e \sim 0.025$ Volt) is a key predictor for Brownian diffusion broadening of the transfer function (Tamm et al. 1970; Rosell et al. 1996; Flagan 1999). This dimensionless voltage can, in fact, be expressed in terms of a Peclet number based on ion diffusivity flow speed and a characteristic dimension of the device.

3. ACOUSTIC RESONANCES IN DMAs AND THEIR EFFECT ON RESOLUTION

Figure 1 includes data for two DMAs, one relatively long, the other relatively short. For the short instrument, the general trend of a decreasing FWHH with increasing peak voltage V_p is drastically altered in the vicinity of a critical voltage of about 410 volts. This sharp departure from the generally expected trend under very specific flow conditions justifies referring to it as a *resonance* (Rosser et al. 2005). A large increase in FWHH can only be due to a drastic change of the flow away from its ordinary steady and axisymmetric state. This resonance cannot be due to a turbulent transition within the analyzing region, since the level of turbulence would increase at flow rates above the onset value. Resonant breakdown of the cylindrical symmetry of the flow cannot be precluded absolutely, but it would certainly be a very unusual phenomenon. The alternative hypothesis that this resonance is associated to unsteadiness of the flow is therefore almost unavoidable. The flow of sheath gas is, in fact, unsteady downstream from the working section of this DMA, as it is forced to turn twice by 90 degrees, leading to a separated an-

nular jet that must immediately become turbulent and may very well be oscillatory. Turbulence itself involves unsteadiness, and the associated pressure fluctuations can propagate upstream in the form of acoustic waves. How much this radiated sound can affect DMA performance depends of course on its amplitude in the classification region. For purely estimative purposes, let us consider the simplest hypothesis that fluid particles are oscillating along the axis of the DMA with an amplitude ε (cm) in the vicinity of the aerosol sampling slit. Then, an ion with a mobility Z close to the classification value Z^* would reach the sampling slit (at axial position $z = L$) under steady conditions. But under unsteady conditions it would instead reach the sampling electrode at an axial position oscillating within the interval $[L - \varepsilon, L + \varepsilon]$. Because the period of acoustic oscillations is much shorter than the response time of our electrical detectors, this oscillation cannot be directly seen in the amplitude of the collected ion current. But the corresponding relative half width of the transfer function would be at least ε/L . Acoustic waves can therefore decrease the resolving power of a DMA provided they have sufficient amplitude. Acoustic oscillations can also become resonant if the dominant driving frequency is in tune with a natural frequency of the internal DMA chamber, very much as in an organ pipe or in other resonators. In the case of an oscillating separated jet, hypothetically formed at the exit of the working section, its frequency of oscillation (the driving frequency) will evidently depend on the flow rate of the sheath gas through the DMA. Therefore, the possibility that this driving frequency will match the natural frequency of the cavity at a particular flow rate does indeed exist in principle. If such a resonance arises, the intensity of sound will increase, and so will FWHH. Such resonances are ubiquitous in flow systems such as rocket engines, where their intensity may be large enough to damage the structure. Acoustic resonances can therefore be expected to arise in the annular geometry of a DMA like that of Rosser et al. (2005), confined upstream by a screen and downstream by 10 symmetrically placed exhaust holes connected to a plenum chamber.

The resonance depicted in Figure 1 is in fact not exclusive of one DMA. Similar unpublished DMA responses had been seen earlier in our Yale laboratory with several models of the Herrmann DMA, as well as with a different variant of the Rosser DMA using a less slender inner electrode (Rosser et al. 2005). These observations therefore show that acoustic waves produced in the turbulent exhaust system of a DMA can propagate upstream and affect the resolving power of the instrument. Given that the effect of such acoustic waves can be so large under resonant conditions, it could be non-negligible even under non-resonant conditions.

4. SONIC SUPPRESSION OF ACOUSTIC RADIATION IN THE RÍO ARRIBA AND HERMANN DMAs

The singular observations of Martínez-Lozano et al. (2005) already discussed provide further evidence in favor of the

TABLE 1
Electrical mobility of the three ions used

Ion	ethyl ₄ N ⁺	butyl ₄ N ⁺	heptyl ₄ N ⁺
Z (cm ² /V/s)	1.79	1.39	0.96

Source: Ude et al. 2005.

hypothesis that DMA resolution can be affected by acoustic radiation. We have extended their work with the Río Arriba DMA (Ramiro et al. 2003, 2004) by studying several other ions with mobilities larger than that of heptyl₄N⁺, including those shown in Table 1 with their corresponding electrical mobilities Z.

Figure 2a shows data on inverse resolution (measured by the ion relative full width at half height, FWHH) versus DMA voltage at the peak. The data for all the ions exhibit the same

peculiar structure previously seen for heptyl₄N⁺, with the obvious difference that the maximum voltage (corresponding to sonic conditions) depends on mobility, as does the resolution. The known scaling law for diffusion limited resolution gives

$$\text{FWHH} \sim V_p^{-1/2}, \quad [1]$$

which is shown as the *Theory* line in the figure (the line is not straight because it incorporates the slight contribution of the finite aerosol to sheath flow rate ratio). In turn, the peak voltage scales as the Peclet number (Knutson and Whitby 1975), which is itself proportional to the product Re (ν/D) of the Reynolds number Re through the DMA times the ratio of the gas kinematic viscosity ν over the ion diffusivity D. Because D is proportional to ion mobility, (1) may be written:

$$\text{FWHH}/Z^{1/2} \sim \text{Re}^{-1/2}. \quad [2]$$

The interesting feature of this formulation lies in the fact that it separates the role of the flow field (both Reynolds and Mach number effects) on the right hand side of equation 2, and the ion size dependence on its left hand side variable. Figure 2b reproduces the data from Figure 2a in the variables suggested by Equation (2) showing indeed that the non-idealities observed are strictly a function of the flow, while the dependence of FWHH on particle size is governed by the same 1/2 power dependence on D (or Z) as ordinary diffusion under steady flow. The 1/2 power dependence on Re is not preserved because the intensity of the radiation affecting FWHH is a function of Re.

The facts assembled so far do support the radiation explanation of the non-idealities observed. However, this transonic benefit is specific to a particular DMA. One could therefore argue that some other yet unknown transonic effect acting directly in the working section rather than downstream from it might be beneficial to DMA resolution. This objection, however, is incompatible with new observations to be described here on another transonic DMA. The instrument is a low resistance variant of the Herrmann DMA (Herrmann et al. 2000). It has a wide inlet trumpet for laminarization, with an area ratio of 25. It has a cylindrical working section with a bullet-shaped inner electrode 11 mm in diameter and an outer electrode 18.6 mm in diameter. It incorporates a new rather long annular diffuser following the cylindrical working section, with inner and outer walls diverging from the symmetry axis at 4 degrees and 7 degrees, respectively. The diffuser exit area is 4.77 times the working section area, which would ideally permit a pressure recovery of 95%. The flow is then smoothly deflected to an annular exit channel oriented at 30 degrees away from the DMA axis, and is finally drawn through an exhaust system with almost no area reduction, reminiscent of those used to support turbomachinery components in aircraft motors.

This Long Herrmann DMA, its diffuser, and its peculiar exhaust design will be described in more detail elsewhere. For present purposes it suffices to say that the diffuser recovers 79%

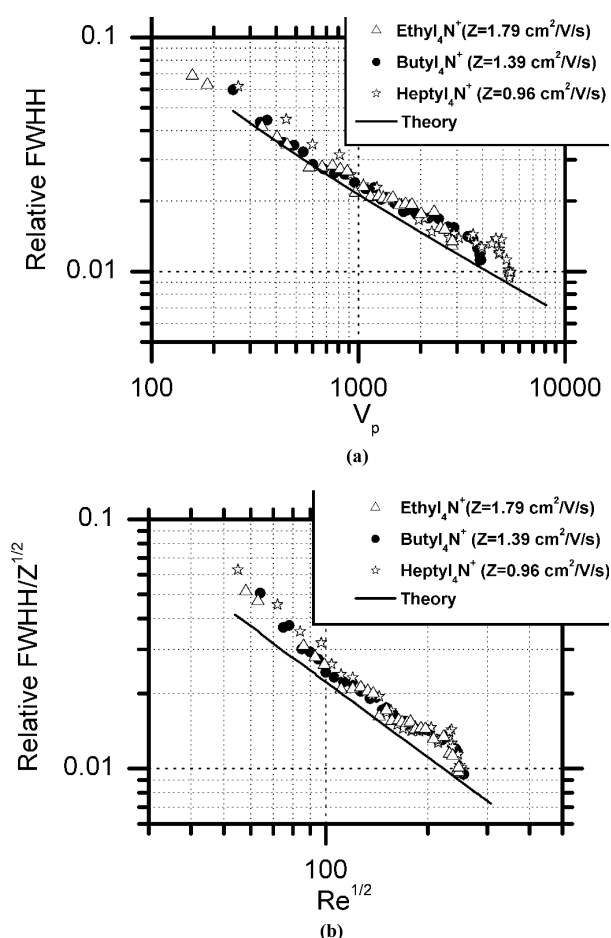


FIG. 2. Performance of the Río Arriba DMA (RA) with three different ions. Note the dip down to almost ideal behavior near the sonic point (rightmost datum for each ion). (a) FWHH versus voltage (volt); (b) FWHH/ $Z^{1/2}$ versus $\text{Re}^{1/2}$, with Z in cm²/V/s.

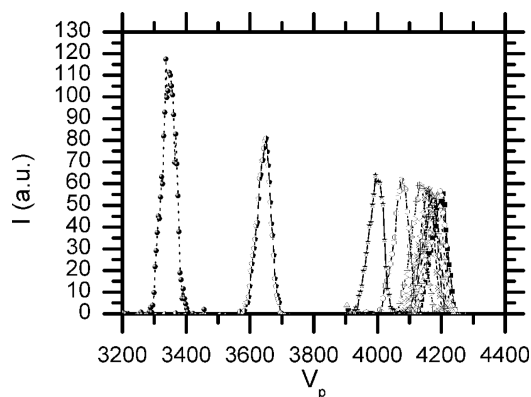


FIG. 3. Mobility spectra for the tetraheptyl ammonium ion in the Herrmann DMA. While pumping power increases monotonically from left to right, the peak positions exhibit a saturation phenomenon indicating that sonic conditions have been reached. V_p is in volts.

of the dynamic pressure at the working section. As shown in Figure 3, choking is manifested by a saturation of the peak voltage of the monomobile ion heptyl₄N⁺ upon increasing monotonically the pumping power. The DMA was powered with a pair of vacuum cleaner pumps, each connected to a variable voltage transformer.

Figure 4 includes FWHH versus V_p curves for two different ions. It shows a monotonic decrease of FWHH with increasing voltages up to the maximum speed (and voltage) reached, corresponding to sonic conditions in the DMA. The best resolution obtained with heptyl₄N⁺ is about FWHH = 1.4% (4.15 kV).

There are several noteworthy differences between the response of the Herrmann and Río Arriba DMAs. First, a sonic decrease of FWHH is evident in Figure 4 for both ions, but its magnitude is substantially smaller than in the Río Arriba DMA (RA). The transonic effect becomes more evident by replotting the data of Figure 4 in the representation of Figure 5, akin to that in Figure 2b, but with the Mach number (in the working section) rather than the Reynolds number used in the horizontal axis. Increasing the Mach number in the vicinity of the sonic point (by increasing the downstream pumping power) leads to very small changes in flow rate, hence no improvement in ideal resolution. This expected saturation is confirmed by the rather modest change of FWHH between Mach numbers 0.6 and 0.9. However, a sharp increase in resolution is seen for the two ions at Mach numbers above 0.9. This is evidently not a Reynolds number effect (Re is almost fixed in this narrow range), but a transonic effect. The Mach number shown in this figure is inferred from the ratio between the pressure measured at the aerosol outlet slit and atmospheric pressure, under the assumption that the flow field between these two points is quasi-one-dimensional, isentropic and adiabatic.

A second difference with the behavior of the Río Arriba DMA is that, as seen in Figure 3, the Herrmann DMA peaks are not

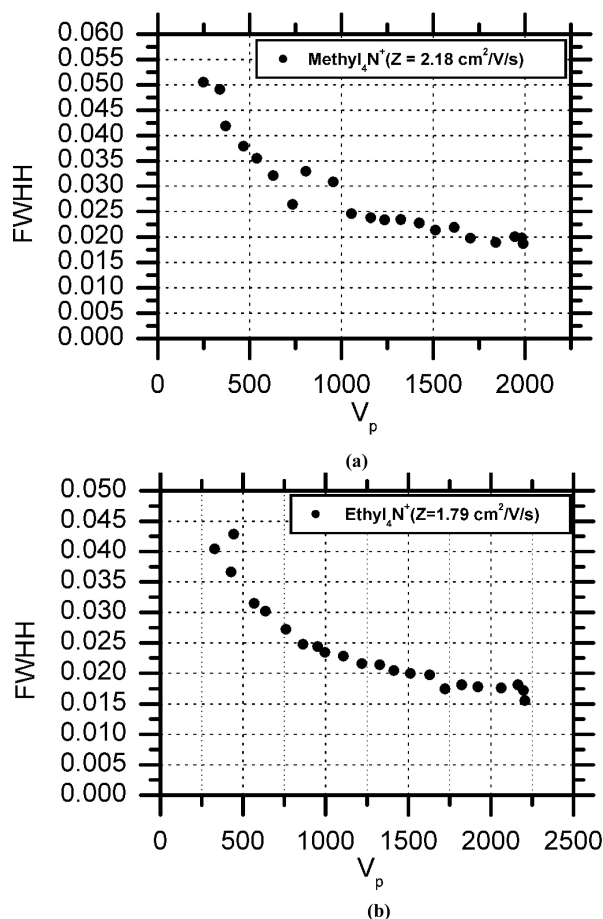


FIG. 4. FWHH versus peak voltage for the Herrmann DMA, using either methyl₄N⁺ ions (a), or ethyl₄N⁺ (b). V_p is in volts.

symmetrical, but have a sharper tail at the high voltage end. This asymmetry is almost surely associated to a slight imperfection in the centering of the inner electrode, due to its great length (forced by the long diffuser). In a better centered instrument, FWHH would be substantially smaller than the 1.4% measured. Indeed, if we base FWHH on twice the width of the right portion of the peak, we obtain values of about 1% at the largest voltages.

A third difference can be identified from pressure measurements at the DMA throats (taken through the aerosol outlet slit line). At maximum pumping speed, these measurements show Mach numbers (based on the quasi-one-dimensional, isentropic and adiabatic assumptions) $Ma = 1$ and 0.9 for the Río Arriba and the Herrmann DMAs, respectively. The difference in speed is at first sight surprising given that both instruments are undoubtedly choked. The explanation of why the Herrmann DMA is choked while its working section is at $Ma = 0.9$ is that it reaches critical conditions downstream from the working section, probably at the entry point in the diffuser where the walls turn from

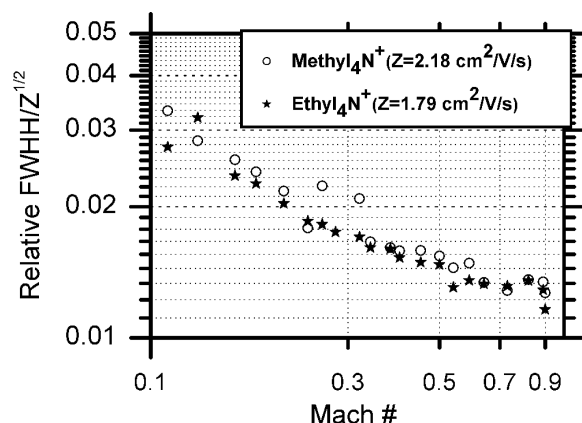


FIG. 5. Resolution of the Herrmann DMA in a representation similar to that of Figure 2b, separating the flow effects in the horizontal variable. This variable is now the Mach number in the working section, showing with greater clarity the transonic increase in resolution.

cylindrical to conical. The net effects of this delayed sonic point are that the working section of the DMA is not transonic, but downstream radiation is still suppressed from all points except a brief segment immediately upstream of the bend in the diffuser. This region is almost surely laminar, so that no radiation from it is expected. Any observed sonic anomalies in the resolution cannot therefore be attributed to an unknown transonic effect acting in the working section (which is subsonic). There is now clearly a transonic effect acting downstream from the working section, and this effect is undoubtedly the suppression of downstream radiation. The question remains of why is the transonic anomaly so much weaker in the Herrmann DMA (H) than in the Río Arriba DMA (RA).

Our explanation involves a combination of two differences in instrument construction. First, H is partially shielded from radiation due to the presence of two curved regions between the exhaust system and the working section, while these two regions are under direct line of sight in RA. This would tend to give a better resolution in Herrmann when operating subsonically, and would therefore yield a smaller improvement in resolution at the sonic point (hence the smaller transonic anomaly observed). On the other hand, RA is better centered than H, and this advantage tends to cancel its radiative disadvantage in the subsonic region. The net result is the observation that both DMAs have comparable resolving powers outside the transonic region, but RA is clearly superior near the sonic point. On the other hand, once the mechanical imperfection of H is removed (by considering only at the right hand side of the peak), both devices reach comparable resolution also in the transonic region. Indeed, the asymmetry

of the Herrmann peaks in Figure 3 becomes more manifest at the highest speeds, confirming that there is indeed a steepening of the right tail as sonic conditions are approached. The narrowing of the peaks near the sonic point is more noticeable in the data for the smaller ions, where choking occurs at smaller flow rates, and hence at larger values of FWHH at which the slight geometrical imperfection of the DMA has a smaller effect.

5. CONCLUSIONS

Observations on several subsonic and transonic DMAs show that acoustic waves originating in the turbulent exhaust region can propagate upstream into the working region and may decrease instrument resolution. This non-ideality is cancelled under transonic conditions. Strategies to minimize the source of radiation and to limit its efficiency of transmission into the working section should be considered. In particular, one or several turns in the exhaust gas path appear to be beneficial.

REFERENCES

- Fernández de la Mora, J., Labowsky, M. J., Schmitt, J. J., and Neilson, W. (2004). Method and Apparatus to Increase the Resolution and Widen the Range of Differential Mobility Analyzers (DMAs), United States Patent, 6,787,763, September 7.
- Flagan, R. C. (1999). On Differential Mobility Analyzer Resolution, *Aerosol Sci. Technol.* 30:556–570.
- Gamero-Castaño, M., and Fernández de la Mora, J. (2000). Mechanisms of Electrospray Ionization of Singly and Multiply Charged Salt Clusters, *Analytica Chim. Acta.* 406:67–91.
- Herrmann, W., Eichler T., Bernardo, N., and Fernández de la Mora, J. (2000). Turbulent Transition Arises at $Re \sim 35000$ in a Short Vienna-Type DMA with a Large Laminarizing Inlet. Abstract presented to the annual meeting of the AAAR, St Louis, MO, October 6–10.
- Knutson, K. O., and Whitby, K. T. (1975). Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory, and Applications, *J. Aerosol Sci.* 6:443–451.
- Martínez-Lozano, P., and Fernández de la Mora, J. (2005). Resolution Improvements of a Nano-DMA Operating Transonically, *J. Aerosol Sci.*, in press.
- Ramiro, E., Ramiro, F., Sanchez, M., Lazcano, J. A., De Juan, J., and Fernández de la Mora, J. (2003). A DMA of Inverted Geometry for High Reynolds Number Operation, *J. Aerosol Sci.* S916–916.
- Ramiro, E., Sánchez, M., Ramiro, F., Fernández de la Mora, J., and Martínez-Lozano, P. (2004). Experimental Validation of a High Resolution Nano-DMA, *J. Aerosol Sci.* S749–S750.
- Rosell, J., Loscertales, I. G., Bingham, D., and Fernández de la Mora, J. (1996). Sizing Nanoparticles and Ions with a Short Differential Mobility Analyzer, *J. Aerosol Sci.* 27:695–719.
- Rosser, S., and Fernández de la Mora, J. (2005). Vienna-Type DMA of High Resolution and High Flow Rate, Submitted to *Aerosol Sci. Technol.* 24/Nov/2004.
- Tammet, H. F. (1970). *The aspiration method for the determination of atmospheric-ion spectra* (Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem). Original work in Russian from 1967.
- Ude, S., and Fernández de la Mora, J. (2004). Aerosol size standards in the nanometer range: I. Electrosprayed Monodisperse Molecular Standards 1–3.5 nm in diameter, *J. Aerosol Sci.*, in press.

Bibliografía

- ALONSO, M. & KOUSAKA, Y. (1996). Mobility shift in the differential mobility analyzer due to brownian diffusion and space-charge effects. *Journal of Aerosol Science*, **27** (8), 1201–1225. [25](#), [29](#)
- ALONSO, M., KOUSAKA, Y., HASHIMOTO, T. & HASHIMOTO, N. (1998). Simplified analysis of the effect of brownian diffusion on the relationship between applied voltage and central mobility in the dma. *Journal of Aerosol Science*, **29** (8), 985–994. [25](#)
- ALONSO, M., ALGUACIL, F. & KOUSAKA, F. (2000). Space-charge effects in the differential mobility analyzer. *Journal of Aerosol Science*, **31**, 233–247. [29](#)
- ALONSO, M., ALGUACIL, F., WATANABE, Y., NOMURA, T. & KOUSAKA, Y. (2001). Experimental evidence of dma voltage shift due to space charge. *Aerosol Science and Technology*, **35**, 921–923. [29](#)
- BATCHELOR, G. (1967). *An introduction to fluid dynamics*. Cambridge Mathematical Library. [71](#)
- BIRMILI, W., STRATMANN, F., WIEDENSHOLER, A., COVERT, D., RUSELL, L. & BERG, O. (1997). Determination of differential mobility analyzers transfer functions using identical instrument in series. *Aerosol Science and Technology*, **27**, 215–223. [2](#)
- CHEN, D. & PUI, D. (1997). Numerical modeling of the performance of differential mobility analyzers for nanometer aerosol measurements. *Journal of Aerosol Science*, **27**, S137–S138. [28](#), [29](#)

- CHEN, D., PUI, D., HUMMES, D., FISSAN, H., QUANT, F. & SEM, G. (1998). Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (nano-dma). *Journal of Aerosol Science*, **29**, 497–509. [2](#), [28](#), [29](#), [51](#)
- CHENG, W. & LEE, W. (1999). Technology development in breath microanalysis for clinical diagnosis. *J. Lab. Clin. Med.*, **133** (3), 218–228. [4](#), [111](#), [112](#)
- CHURCH, J. & WILLIAMS, H. (2001). Another sniffer dog for the clinic? *Lancet*, **358**, 930. [123](#)
- CRITCHLEY, A., ELLIOTT, T., HARRISON, G., MAYHEW, C., THOMPSON, J. & WORTHINGTON, T. (2004). The proton transfer reaction mass spectrometer and its use in medical science: applications to drug assays and the monitoring of bacteria. *International Journal of Mass Spectrometry*, **239**, 235–241. [112](#), [118](#)
- CUNNINGHAM, E. (1910). On the velocity of steady fall of spherical particles through fluid media. *Proceedings of the Royal Society*, **A-83**, 357–365. [12](#)
- DE JUAN, L. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (1998). High resolution size analysis of nanoparticles and ions: running a vienna dma of near optimal length at reynolds numbers up to 5000. *Journal of Aerosol Science*, **29**, 617–626. [3](#), [33](#), [58](#), [64](#)
- DI FRANCESCO, F., FUOCO, R., TRIVELLA, M. & CECCARINI, A. (2005). Breath analysis: trends in techniques and clinical applications. *Microchemical Journal*, **79**, 405–410. [111](#)
- EICEMAN, G. & KARPAS, Z. (1994). *Ion Mobility Espectrometry*. CRC Press. [4](#)
- EICHLER, T. (1997). *Senior Graduation Thesis*. Master's thesis, Fachschule Offenburg, Germany. [29](#), [33](#)
- EICHLER, T., DE JUAN, L. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (1998). Improvements of the resolution of tsi's 3071 dma via redesigned sheath air and aerosol inlets. *Aerosol Science and Technology*, **29**, 39–49. [2](#)
- FENN, J., MANN, M., MENG, C., WONG, S. & WHITEHOUSE, C. (1989). Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science*, **246**, 64–71. [56](#), [112](#)
-

- FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2002). Diffusion broadening in converging differential mobility analyzers. *Journal of Aerosol Science*, **33**, 411–437. [6](#), [29](#), [34](#)
- FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2003). Nano-aerosols toys: New tools to extend particle measurement capabilities to 1nm and below. AAAR tutorial. [34](#), [63](#)
- FERNÁNDEZ DE LA MORA, J., DE JUAN, L., EICHLER, T. & ROSELL, J. (1998). Differential mobility analysis of molecular ions and nanometer particles. *Trends in Analytical Chemistry*, **17**, 328–339. [4](#), [33](#)
- FERNÁNDEZ DE LA MORA, J., DE JUAN, L., EICHLER, T. & ROSELL-LLOMPART, J. (1999). Method and apparatus for separation of ions in a gas for mass spectrometry. US patent, 5936242. [112](#)
- FERNÁNDEZ DE LA MORA, J., LABOWSKY, M., SCHMITT, J. & NEILSON, W. (2004). Method and apparatus to increase the resolution and widen the range of differential mobility analyzers (dmas). United States Patent, 6,787,763, issued September 7. [78](#), [91](#)
- FISSAN, H., HUMMES, D., STRATMANN, F., BÜSCHER, P., NEUMANN, S., PUI, D. & CHEN, D. (1996). Experimental comparison of four dmas for nanometer aerosol measurements. *Aerosol Science and Technology*, **24**, 1–13. [2](#), [28](#)
- FLAGAN, R. (1998). History of electrical aerosol measurements. *Aerosol Science and Technology*, **28**, 301–380. [2](#)
- FLAGAN, R. (1999). On differential mobility analyzer resolution. *Aerosol Science and Technology*, **30**, 556–570. [26](#), [27](#)
- FLUENT (2001). *User's guide*. FLUENT Inc. [36](#), [103](#)
- FRIEDLANDER, S. (1977). *Smoke, Dust and Haze. Fundamentals of Aerosol Dynamics*. Oxford University Press. [83](#)
- FRIEDLANDER, S. & PUI, D. (2003). Emerging issues in nanoparticle aerosol science and technology (nast). Panel 1. Experimental Methods and Instrumentation. NSF Workshop, June 27-28, University of California, Los Angeles. [4](#)
-

- FUERSTENAU, S. (1994). *Aggregation and Fragmentation in an Electrospray Ion Source*. Ph.D. thesis, Yale University, Department of Mechanical Engineering. [112](#)
- FUERSTENAU, S., KISELEV, P. & FENN, J. (1999). Esims in the analysis of trace species in gases. Proceedings of the 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry. Dallas TX. [112](#)
- GAMERO-CASTAÑO, M. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2000). Mechanisms of electrospray ionization of singly and multiply charged salt clusters. *Analytica Chimica Acta*, **406**, 67–91. [4](#), [57](#), [89](#)
- HAGWOOD, C., SIVATHANU, Y. & MULHOLLAND, G. (1999). The dma transfer function with brownian motion a trajectory/monte-carlo approach. *Aerosol Science and Technology*, **30**, 40–61. [25](#)
- HEIM, M., WILD, M. & KASPER, G. (2005). Asymmetric flow effects in vienna-type differential mobility analyzers. Abstracts of the European Aerosol Conference. 28 August-2 September, Ghent, Belgium. [3](#), [28](#)
- HERRMANN, W., EICHLER, T., BERNARDO, N. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2000). Turbulent transition arises reynolds number 35000 in a short vienna type dma. Abstracts of the annual conference of the AAAR. [29](#), [34](#), [77](#), [96](#)
- HEWITT, G. (1957). The charging of small particles for electrostatic precipitation. *AIEE Transactions*, **76**, 300–306. [2](#), [3](#), [51](#)
- HINDS, W. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley and Sons, 2nd edn. [11](#), [21](#)
- HONTAÑÓN, E., PINELLI, A. & LOSCERTALES, I. (2001). Numerical prediction of the resolution of dmAs. In *Journal of Aerosol Science*, 32, S827. [37](#)
- HONTAÑÓN, E., MARTÍNEZ-LOZANO, P. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2004). Numerical simulation of a high resolution nano-dma. *Journal of Aerosol Science*, S761–S762. [127](#)
- HÖRRAK, U. (2001). *Air Ion Mobility Spectrum at a Rural Area*. Ph.D. thesis, Department of Physics, University of Tartu. <http://ael.physic.ut.ee/kf.private/urmas.horrak/phdveeb/phd-uh.htm>. [52](#)
-

- KARLSSON, M. & MARTINSSON, B. (2003). Methods to measure and predict the transfer function size dependence of individual dmās. *Journal of Aerosol Science*, **34**, 603–625. [28](#)
- KAUFMAN, S. (1999). Molecular clusters observed using high resolution dma. *Journal of Aerosol Science*, **30**, S821–S822. [4](#)
- KAUFMAN, S., SKOGEN, J., DORMAN, F., ZARRIN, F. & LEWIS, L. (1996). Macromolecule analysis based on electrophoretic mobility in air: Globular proteins. *Analytical Chemistry*, **68**, 1895–1904. [4](#), [51](#)
- KNUTSON, E. (1971). *The distribution of electric charge among the particles of an artificially charged aerosol*. Ph.D. thesis, University of Minnesota. [34](#)
- KNUTSON, E. & WHITBY, K. (1975a). Accurate measurement of aerosol electric mobility moments. *Journal of Aerosol Science*, **6**, 453–460. [2](#)
- KNUTSON, E. & WHITBY, K. (1975b). Aerosol classification by electric mobility: Apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, **6**, 443–451. [2](#), [16](#), [51](#), [78](#), [83](#)
- KOUSAHA, Y. & OKUYAMA, K. (1985). Determination of particle size distribution of ultra-fine aerosols. *Aerosol Science and Technology*, **4**, 209–225. [25](#)
- KOUSAHA, Y., OKUYAMA, K., ADACHI, M. & MIMURA, T. (1986). Effect of brownian diffusion on electrical classification of ultra-fine aerosol particles in differential mobility analyzer. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **19**, 401–407. [51](#), [52](#)
- LABOWSKY, M. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2005). Novel ion mobility analyzers and filters. *Journal of Aerosol Science*, **37**, 340–362. [6](#), [52](#), [62](#), [76](#), [126](#)
- LIEDTKE, K. (1999). *Evaluation of a system for measuring aerosol particle size in the range of a few nanometers*. Master's thesis, University of Duisburg. [34](#)
- LINDINGER, W., HANSEL, A. & JORDAN, A. (1998). On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv level by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (ptr-ms). medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **173**, 191–241. [119](#), [124](#)
-

- LIU, Y. & PUI, D. (1974). A submicron aerosol standard and the primary, absolute calibration of the condensation nucleus counter. *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 155–171. [2](#)
- LOSCERTALES, I.G. (1998). Drift differential mobility analyzer. *Journal of Aerosol Science*, **29**, 1117–1139. [29](#), [51](#)
- MARTÍNEZ-LOZANO, P. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2005a). Effect of acoustic effect on dma resolution. European Aerosol Conference. September. Ghent, Belgium. [127](#)
- MARTÍNEZ-LOZANO, P. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2005b). Effect of acoustic radiation on dma resolution. *Aerosol Science and Technology*, **39**, 866–870. [127](#)
- MARTÍNEZ-LOZANO, P. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2006). Resolution improvements of a nano-dma operating transonically. *Journal of Aerosol Science*, en prensa. [64](#), [127](#)
- MARTÍNEZ-LOZANO, P. & HONTAÑÓN, E. (2003). Numerical prediction of the transfer function of nano-dmas. *Journal of Aerosol Science*, S925–S926. [126](#)
- MARTÍNEZ-LOZANO, P., LABOWSKY, M. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2004). A nano-dma with no voltage change between inlet and outlet. *Journal of Aerosol Science*, S751–S752. [126](#)
- MARTÍNEZ-LOZANO, P., LABOWSKY, M. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2005). Improvements on isopotential dmas. European Aerosol Conference. September. Ghent, Belgium. [126](#)
- MARTÍNEZ-LOZANO, P., LABOWSKY, M. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2006). Experimental tests of a nano-dma with no voltage change between aerosol inlet and outlet slits. *Journal of Aerosol Science*, en prensa. [126](#)
- MCCULLOCH, M., JEIERSKI, T., BROFFMAN, M., HUBBARD, A., TURNER, K. & JANECKI, T. (2006). Diagnostic accuracy of canine scent detection in early- and late-stage lung and breast cancers. *Integ. Cancer Therapies*, **5**(1), 1–10. [123](#)
-

- MESBAH, B. (1995). Le espectrometre de mobilite electrique circulaire (smec). the-
orie, performance et applications. Tech. rep., Commisariat a la energie atomique,
Rapport CEA-R-5693. [1](#), [51](#)
- MIEKISCH, W., SCHUBERT, J. & NOELDIGE-SCHOMBURG, G. (2004). Diagnostic
potential of breath analysis-focus on volatile organic compounds. *Clinica Chimica
Acta*, **347**, 25–39. [111](#)
- OSHINOWO, L. & KUHN, D. (2000). Turbulence decay behind expanded metal
screens. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **78**, 1032–1039. [66](#)
- PHILLIPS, M., GLEESON, K., HUGHES, J., GREENBERG, J., CATANEO, R.,
BAKER, L. & MCVAY, W. (1999). Volatile organic compounds in breath as markers
of lung cancer: a cross-sectional study. *Lancet*, **353**, 1930–1933. [122](#)
- PHILLIPS, M.E.A. (1999). Variation in volatile organic compounds in the breath of
normal humans. *Journal of Chromatography B*, **729**, 75–88. [112](#)
- PICKEL, D., MANUCY, G., WALKER, D., HALL, S. & WALKER, J. (2004). Evidence
for canine olfactory detection of melanoma. *Appl. Anim. Behav. Sci.*, **89**, 107–116.
[123](#)
- POURPRIX, M. (1992). Electrostatic detector of aerosol particles. US patent 5,117-
190. [1](#), [51](#)
- RADER, D. & MCMURRY, P. (1986). Application of the tandem differential mobility
analyzer to studies of droplet growth or evaporation. *Journal of Aerosol Science*, **17**,
771–787. [25](#)
- RAMIRO, E., SÁNCHEZ, M., RAMIRO, F., FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. &
MARTÍNEZ-LOZANO, P. (2004). Experimental validation of a high resolution nano-
dma. *Journal of Aerosol Science*, S749–S750. [127](#)
- ROHMANN, H. (1923). Methode sure messung der grösse von schwebeteilchen.
Zeitschrift für Physik, **17**, 253.265. [3](#)
- ROSELL-LLOMPART, J. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (1993). Minimization of
diffusive broadening of ultrafine particles in differntial mobility analyzers. *Delft
University press*, 109–114. [30](#)
-

- ROSSELL-LLOMPART, J., LOSCERTALES, I., BINGHAM, D. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (1996). Sizing nanoparticles and ions with a short differential mobility analyzer. *Journal of Aerosol Science*, **27**, 695–720. 3, 28, 29, 33, 51, 64, 77
- ROSSER, S. (2001). *Senior Project*. Master's thesis, Mechanical Engineering Department, Yale University. 6, 34
- ROSSER, S. & FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. (2005). Vienna-type dma of high resolution and high flow rate. *Aerosol Science and Technology*, **39**, 1191 – 1200. xx, 29, 42, 49, 64, 93, 94, 126
- SALM, J. (1997). Mobility shift in a differential mobility analyser due to diffusion. *Journal of Aerosol Science*, **28**, 269–270. 25
- SALM, J. (2000). Diffusion distortions in a differential mobility analyzer: The shape of apparent mobility spectrum. *Aerosol Science and Technology*, **32**, 602–612. 25, 77
- STOLZENBURG, M. (1988). *An Ultrafine Aerosol Size Distribution Measuring System*. Ph.D. thesis, University of Minnesota, Dept. of Mechanical Engineering. 23
- TAMMET, H. (1970). *The aspiration method for the determination of atmospheric-ion spectra*, vol. 2 of *Trans. on Air ionization and Electroaerosols*. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem. Trabajo original en ruso de 1967. Disponible en <http://ael.physic.ut.ee/tammet/AM/>. 2, 52, 77
- TAMMET, H. (1999). The limits of air ion mobility resolution. In *Proc. 11th Int. Conf. Atmos. Electr.*, 626–629, NASA, MSFC, Alabama. 52, 53
- TAMMET, H. (2004). Balanced scanning mobility analyzer. In *BSMA. Nucleation and Atmospheric Aerosols*, 294–297, Kyoto. 52
- TAMMET, H., MILLER, F., TAMM, E., BERNOTAS, T., MIRME, A. & SALM, J. (1987). Apparatus and methods for the spectrometry of small air ions (en ruso). Tech. Rep. 755, 18-28, Acta et Comm. Univ. Tartuensis. 52
- UDE, S., FERNÁNDEZ DE LA MORA, J. & THOMSON, B. (2004). Charge-induced unfolding of multiply charged polyethylene glycol ions. *Journal of American Chemical Society*, **38**, 12184 – 12190. xiii, 4, 96
-

- WALKER, D., CAVNAR, P. & TAYLOR, J. (2003). Canine olfactory thresholds to n-amyl acetate measured naturalistically. Paper presented at: Meeting of the Association for Chemoreception Sciences. Sarasota, Flo. [119](#)
- WHITBY, K. & CLARK, W. (1966). Electric aerosol particle counting and size distribution measuring. *Tellus*, **18**, 573–586. [3](#)
- WHITE, F. (1979). *Mecánica de fluidos*. Mc Graw Hill. [71](#)
- WHITEHOUSE, C., LEVIN, F., MENG, C. & FENN, J. (1986). Proc.34th asms. 507, Denver. [112](#)
- WILLIAMS, H. & PEMBROKE, A. (1989). Sniffer dogs in the melanoma clinic? *Lancet*, **1**, 734. [123](#)
- WILLIS, C., CHURCH, S. & GUEST, C.E.A. (2004). Olfactory detection of human bladder cancer by dogs: proof of principle study. *BMJ*, 329–712. [123](#)
- WINKLMAYR, W., REISCHL, G., LINDNER, A. & BERNER, A. (1991). A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *Journal of Aerosol Science*, **22**, 289–296. [2](#), [33](#), [51](#), [53](#), [64](#), [78](#)
- WU, C., SIEMS, W. & HILL, H.J. (2000). Secondary electrospray ionization ion mobility spectrometry/mass spectrometry of illicit drugs. *Anal. Chem.*, **72**, 396–403. [112](#)
- ZELENY, J. (1898). On the ratio of the velocities of the two ions produced in gases by rönthen radiation and on the related phenomena. *Philosophical Magazine*, **46**, 120–154. [3](#)
- ZELENY, J. (1900). The velocity of the ions produced in gases by rönthen rays. *Philosophical Transactions*, **195**, 193–234. [3](#)
- ZELENY, J. (1929). The distribution of mobilities of ions in moist air. *Physical Review*, **34**, 310–334. [3](#)
- ZHANG, S. & FLAGAN, R. (1996). Resolution of the radial differential mobility analyzer for ultrafine particles. *Journal of Aerosol Science*, **27**, 1179–1200. [51](#)
-

ZHANG, S., AKSUTSU, Y., RUSSEL, L., FLAGAN, R. & SEINFELD, J. (1995). Radial differential mobility analyzer. *Aerosol Science and Technology*, **23**, 357–372. [1](#)
